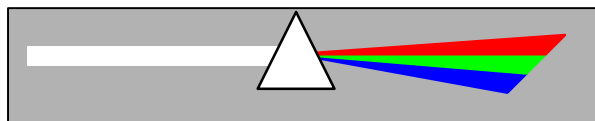


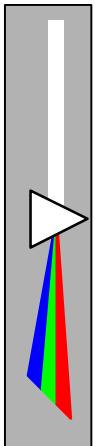
**METHODES
SPECTROMETRIQUES
D'ANALYSE
ET DE CARACTERISATION**



SOMMAIRE

1. FLUORESCENCE X 3

1.1. GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS THÉORIQUES	3
1.1.1. <i>Historique</i>	3
1.1.2. <i>Rayons X</i>	4
1.1.2.1. Définition	4
1.1.2.2. Production des rayons X	5
1.1.2.3. Tubes à rayons X	5
1.1.2.4. Sources radioactives	8
1.1.3. <i>Rappels d'atomistique et de mécanique quantique</i>	9
1.1.4. <i>Interactions matière-rayons X10</i>	
1.1.4.1. Effet photoélectrique	11
1.1.4.2. Diffusion cohérente et diffraction	13
1.1.4.3. Diffusion incohérente	13
1.1.5. <i>Connaissances particulières</i>	14
1.1.5.1. Théorie de l'émission des rayons X de fluorescence	14
1.1.5.2. Calcul des intensités théoriques en fluorescence X	16
1.1.5.3. Effets interéléments : cas d'une excitation monochromatique	23
1.1.5.4. Effets interéléments excitation polychromatique	26
1.1.5.5. Statistiques utilisées en fluorescence X	36
1.2. MISE EN ŒUVRE	39
1.2.1. <i>Domaines d'application</i>	39
1.2.2. <i>Généralités technologiques</i>	41
1.2.3. <i>Séparation des rayonnements</i>	41
1.2.3.1. Spectromètre de dispersion d'Energie	42
1.2.3.2. Les spectromètres à dispersion de longueurs d'onde	45
1.2.3.3. Le spectromètre à cristal de Bragg	47
1.2.4. <i>Conduite d'une analyse</i>	48
1.2.4.1. La préparation de l'échantillon pour la fluorescence X	48
1.3. OFFRE COMMERCIALE	49
1.4. BIBLIOGRAPHIE	71



1. Fluorescence X

1.1. Généralités et rappels théoriques

1.1.1. Historique

A la fin de 1895 le physicien allemand **Wilhelm C. Röntgen** (Lennep 1845- Munich 1923) annonçait une nouvelle découverte, qu'il appellera plus tard rayons-X. Professeur de physique à Strasbourg (1876), Giessen (1879), Würzburg (1888), il obtient, en 1900, la chaire de physique de l'université de Munich et la direction du nouvel institut de physique. Il met en évidence, en 1885, que le mouvement d'un diélectrique polarisé a les mêmes effets magnétiques qu'un courant; mais il restera surtout célèbre pour sa découverte des rayons X.

Un soir de novembre 1895 , il manipule un tube de **Hittorf** enveloppé de papier noir, dans une pièce obscure où traîne un écran de carton recouvert sur une face d'un enduit fluorescent.

L'écran s'illumine! **Röntgen** le retourne, présentant au tube la face sans enduit: l'autre face continue à briller. Il interpose plusieurs objets : certains donnent une ombre, mais pas tous. Finalement, il place sa main entre le tube et l'écran, et voit bouger les os de ses doigts...

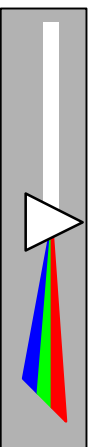
Il parvient à photographier le squelette de sa main le 28 décembre 1895. Dès lors, il remet à la société médico-physique de Würzburg un article qu'elle publie aussitôt dans son bulletin, et qui s'intitule Sur une nouvelle espèce de rayons.

Il reçoit les jours qui suivent des lettres de félicitations enthousiastes signées de **Boltzmann, Kelvin, Poincaré, Stokes...** Invité dans le monde entier pour faire des conférences et des démonstrations, il n'en fera que deux : l'une devant l'empereur et l'autre devant la société médico-physique de Würzburg.

Röntgen se voit offrir pour sa découverte le premier de tous les prix Nobel de physique. Cette découverte trouve, dans un premier temps, ses applications dans le domaine principalement de la médecine. Les mille articles qui paraissent sur les rayons X en 1896 sont en majorité médicaux.

Röntgen interprète les rayons X comme étant " une vibration longitudinale de l'éther " . Il faudra seize ans pour que **von Laue** finisse par établir la nature véritable des rayons X: de la lumière mais de très courte longueur d'onde.

A la même période, en Angleterre, les frères **Bragg** utilisent des rayons X monochromatiques pour la diffraction sur les plans des cristaux. En 1913, ils considèrent que la diffraction correspond à une réflexion sur certains niveaux dans le cristal.



Ils ont introduit la fameuse équation : $2d \times \sin(\theta) = n\lambda$ (cf chapitre sur la loi de Bragg).

Stimulé par le modèle d'atome de **Niels Bohr** publié en 1913, H.G.J. MOSELEY étudie l'ensemble des spectres de rayons X des éléments du calcium au zinc. Il montre ainsi que la composition chimique d'une substance peut être déterminée complètement par son spectre de rayons X.

Cela marque le début de l'application de la fluorescence X dans l'analyse chimique. Mais ce ne sera que dans les années 50 que l'application de cette méthode deviendra courante. Il fallait en effet trouver des procédures de **préparation d'échantillon** plus simples (cf *Conduite d'une analyse*).

Aujourd'hui les **applications** de fluorescence X sont diverses (cf *Domaines d'application*).

1.1.2. Rayons X

1.1.2.1. Définition

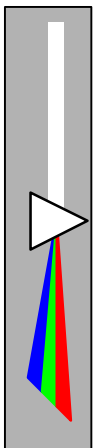
On appelle **Rayons X** les radiations électromagnétiques comprises entre 0,1 et 50 Å environ (les radiations électromagnétiques pouvant avoir une longueur d'onde variant entre 0.001 Å et plusieurs kilomètres). Ces limites ne sont pas précises et les rayons X sont , en fait, plutôt définis par leur mode de production .Ils sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques qui sont des faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant entre 10^3 et 10^6 volts.

Le domaine des rayons X est limité du côté des grandes longueurs d'onde car l'absorption des rayons X par la matière augmente proportionnellement à la longueur d'onde. Ainsi ces rayons, dits rayons mous, deviennent très difficiles à utiliser et à détecter quand la longueur d'onde croît.

Du côté des petites longueurs d'onde, des sources à très haute tension deviennent nécessaires à la production des rayons X appelés rayons durs .La limitation est donc due aux difficultés techniques de réalisation.

Le domaine des rayons X recouvre celui des **rayons gamma**, qui sont des radiations électromagnétiques émises par certains atomes radioactifs.

Il y a, bien entendu, une grande différence dans la production des rayons gamma et des rayons X. L'émission de rayons gamma est faite depuis le noyau de l'atome tandis que les rayons X viennent des processus qui se produisent dans les orbitales des électrons.



1.1.2.2. Production des rayons X

En pratique, on utilise deux sources de rayons X en spectrométrie de fluorescence X.

- **Les tubes à rayons X** utilisent le bombardement électronique.
- **Les éléments radioactifs** utilisent le rayonnement gamma émis par les noyaux de ces éléments.

Il existe aussi d'autres moyens de production comme le rayonnement synchrotron ou l'émission X induite par protons .Cependant, elles nécessitent des installations lourdes peu courantes dans les laboratoires d'analyses.

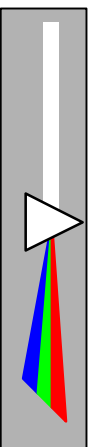
1.1.2.3. Tubes à rayons X

La source usuelle des rayons X est le tube **Coolidge**, du nom de son inventeur (1917). C'est un tube à vide comportant deux électrodes :

- une cathode émettrice d'électrons
- une anode, ou anticathode, qui est une masse métallique portée à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 30 kilovolts dans les tubes ordinaires.

Les électrons sont émis par un filament de tungstène (cathode) chauffé par un courant. Ils sont accélérés par une tension élevée et focalisés sur une cible métallique (anode) refroidie par eau.

Si la source de tension est un simple transformateur, le tube n'émet que pendant l'alternance où l'anode est positive. De plus, il comporte une fenêtre d'une nature telle qu'elle n'absorbe pas trop les rayons X émis.



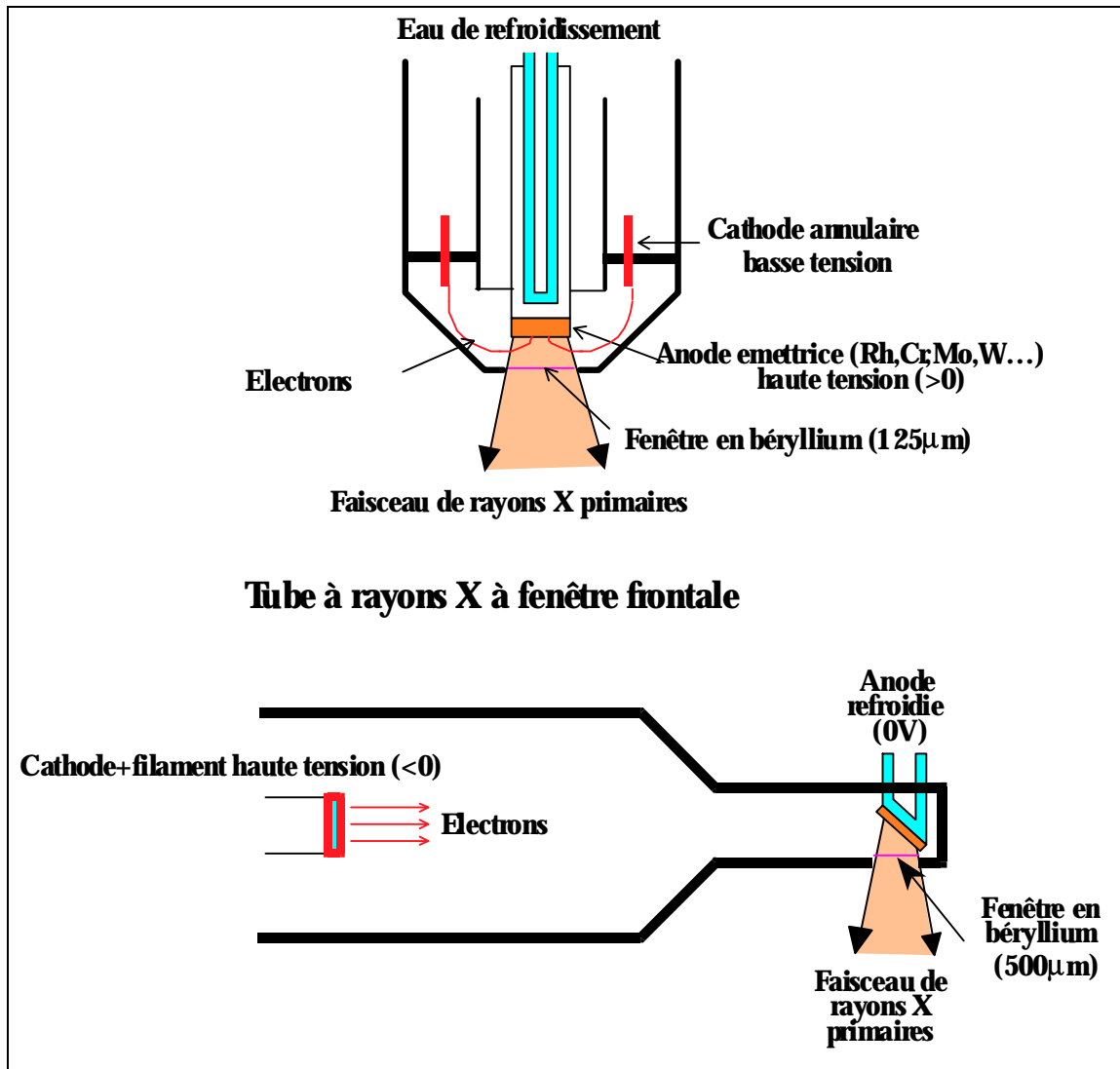
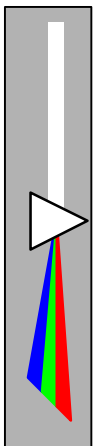


Figure 1 : tubes à rayons X

Deux phénomènes bien distincts sont à l'origine de la nature des rayons X produits.

- **L'émission du spectre continu :** le spectre d'émission est constitué par un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde.
- **L'émission des raies caractéristiques :** au spectre continu se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde, indépendantes des conditions de fonctionnement de tube, ne dépendent que de la nature de l'anticathode. Ce sont les raies caractéristiques des atomes constituant l'anticathode.



1.1.2.3.1. Spectre continu

Le spectre continu résulte de la perte d'énergie des électrons entrant en collision avec les électrons faiblement liés de la cible. Cette radiation est aussi appelée Bremsstrahlung. Ce fond continu présente les caractéristiques suivantes:

- Il apparaît quelle que soit la différence du potentiel à l'intérieur du tube.
- Le spectre continu a une limite inférieure en longueur d'onde. Le spectre démarre brutalement à cette longueur d'onde, qui ne dépend pas du matériau constituant l'anode mais qui suit la relation de Duane-Hunt :

$$h \cdot \mathbf{u}_o = \frac{h \cdot c}{\lambda_o} = eV$$

Cette expression exprime que l'énergie des radiations dans le spectre d'émission ne peut jamais être supérieure à l'énergie cinétique des électrons frappant la cible. On peut aussi l'écrire sous la forme:

$$\lambda_o = \frac{12.398}{V} \text{ (V en kV)}$$

- L'intensité totale (I) est une fonction croissante du voltage (V) appliqué et du numéro atomique (Z) de la cible. **Ulrey** a établi la relation empirique:

$$I = K \cdot Z \cdot V^2$$

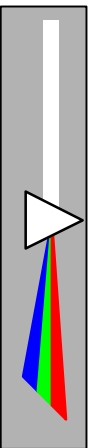
- La distribution spectrale du fond continu a été étudiée par **Kulenkampf** qui a établi la relation empirique:

$$I_\lambda = C \cdot Z \cdot \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda} \right)$$

L'intensité donnée par cette équation est exprimée en terme d'énergie radiante:

$$N_\lambda = \frac{I_\lambda}{h \cdot \mathbf{u}} = \frac{I_\lambda \cdot \lambda}{h \cdot c}$$

$$N_\lambda = B \cdot Z \cdot \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda} \right)$$



1.1.2.3.2. Raies caractéristiques du matériau de l'anode

On peut considérer que les raies caractéristique de l'élément constituant l'anode sont superposées sur le spectre continu de rayons X. Ces raies caractéristiques résultent de l'ionisation directe des atomes de l'anode. Ces raies ont les caractéristiques suivantes :

- Leur présence dépend de la différence de potentiel. Elles ne sont observées que si le voltage est supérieur au voltage critique d'excitation.
- Elles apparaissent en séries : toutes les raies d'une série sont présentes ou bien aucune ne l'est.
- Leurs longueurs d'onde sont caractéristiques de l'anode.
- Moseley a démontré que pour une même série on pouvait écrire:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = C(Z - s)$$

- La présence de ces raies caractéristiques est liée à la quantification des énergies de liaison des électrons dans les atomes. Les énergies des électrons frappant l'anode sont du même ordre de grandeur que les énergies de liaison des électrons des atomes de l'anode.

1.1.2.4. Sources radioactives

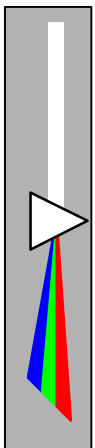
Lorsqu'on a besoin d'une source monochromatique, on utilise couramment les radio-isotopes à cause de leur stabilité et de leur petite taille.

Les faibles intensités interdisent l'utilisation d'une dispersion par cristal. C'est pourquoi ces sources sont presque exclusivement associées à des techniques de dispersion d'énergie.

L'émission d'un photon peut aussi correspondre à une transition entre deux états d'un noyau : c'est le principe de l'émission des rayons gamma des noyaux radioactifs.

Le rayonnement gamma émis par les noyaux radioactifs de certains atomes peut également arracher des électrons des couches profondes des atomes et provoquer la fluorescence de ces atomes.

Il y a des atomes radioactifs qui sont des sources de rayons X monochromatiques. Ces sources sont bien moins intenses que les émissions caractéristiques d'un tube à rayons X, c'est à dire que le fond continu est beaucoup plus faible. La quantité de matière radioactive qui serait nécessaire pour atteindre les mêmes intensités occuperait donc un volume incompatible avec les applications usuelles des rayons X.



Le caractère monochromatique de la plupart des sources radioactives les rend avantageuses pour l'excitation sélective de certains éléments.

Mais la sélectivité n'est pas toujours un avantage et si l'on ajoute les faibles intensités des rayons émis, on comprend que l'application des sources radioactives est limitée.

On utilise souvent la technique de fluorescence secondaire avec de telles sources ; cela consiste à provoquer l'émission X d'une cible soumise au rayonnement gamma de la source radioactive. On se sert alors du rayonnement caractéristique des atomes de la cible pour provoquer la fluorescence X de l'échantillon.

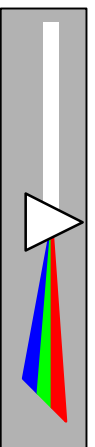
1.1.3. . Rappels d'atomistique et de mécanique quantique

Un atome est composé d'un noyau de protons et de neutrons ainsi que d'un certain nombre d'électrons. Ceux-ci sont repartis sur différentes **couches électroniques** désignées par des lettres à partir de la couche K, qui est la couche la plus interne (et donc la plus liée au noyau). Les couches explorées en fluorescence X sont principalement les couches **K,L, M** (parfois N).

L'énergie potentielle d'une orbitale (= sous-couche) électronique correspond en fait à l'énergie nécessaire pour *arracher les électrons* au noyau. Cette énergie dépend des 4 nombres quantiques n, l, m et j.

- n (nombre quantique principal) est associé aux orbitales successives. n=1 correspond à la couche K, n=2 à la couche L, etc. L'énergie associée varie en $1/n^2$.
- l (nombre quantique orbital) peut prendre toutes les valeurs entières de 0 à n-1 compris.
- m (nombre quantique magnétique) peut prendre toutes les valeurs entières de -l à +l, y compris 0.
- j (nombre quantique interne) est un entier positif égal à l+s où s est le nombre quantique de spin ($s = \pm 1/2$). Pour l=0, j ne peut prendre que la valeur +1/2.

Les niveaux de transition sont donnés dans le tableau, en notation empirique et en notation classique.



Empirical notation	l	j	Quantum notation
K	0	1/2	1s _{1/2}
L _I	0	1/2	2s _{1/2}
L _{II}	1	1/2	2p _{1/2}
L _{III}	1	3/2	2p _{3/2}
M _I	0	1/2	3s _{1/2}
M _{II}	1	1/2	3p _{1/2}
M _{III}	1	3/2	3p _{3/2}
M _{IV}	2	3/2	3d _{3/2}
M _V	2	5/2	3d _{5/2}
N _I	0	1/2	4s _{1/2}
N _{II}	1	1/2	4p _{1/2}
N _{III}	1	3/2	4p _{3/2}
N _{IV}	2	3/2	4d _{3/2}
N _V	2	5/2	4d _{5/2}
N _{VI}	3	5/2	4f _{5/2}
N _{VII}	3	7/2	4f _{7/2}

1.1.4. . Interactions matière-rayons X

Les interactions des rayons X avec la matière sont complexes et donnent naissance à plusieurs phénomènes.

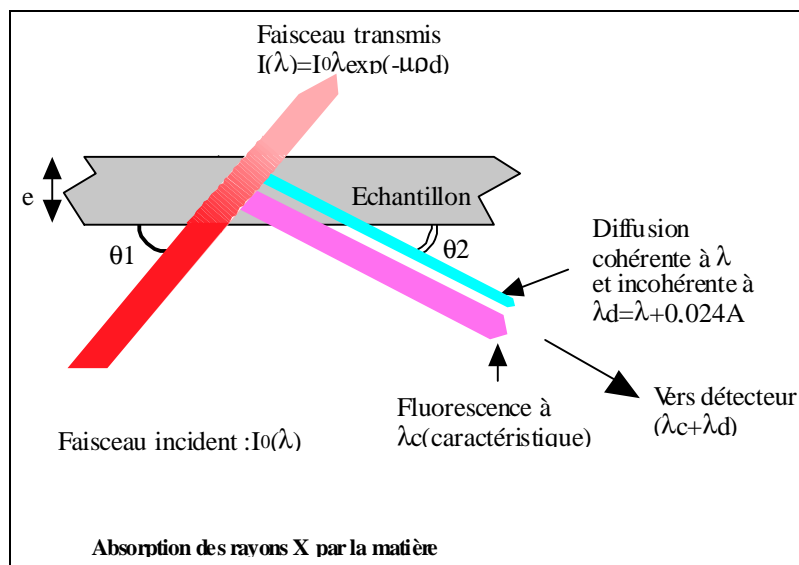


Figure 2 : interaction des rayons X avec la matière

L'absorption des rayons X par la matière conduit à trois phénomènes principaux :

- l'effet photoélectrique
- la diffusion cohérente et la diffraction
- la diffusion incohérente (effet **Compton**)

Si un faisceau de rayons X est envoyé sur un matériau d'épaisseur e sous l'angle θ_1 formé par la surface du matériau et l'axe du faisceau, les interactions avec les atomes du matériau vont provoquer l'affaiblissement du faisceau transmis suivant une loi identique à la loi de **Beer-Lambert** en spectrophotométrie. Pour une longueur d'onde λ , on obtient :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\mu \rho d)$$

avec :

$I(\lambda)$ = intensité du faisceau de rayons X transmise par le matériau pour la longueur d'onde λ

$I_0(\lambda)$ = intensité du faisceau incident de rayons X pour la longueur d'onde λ

μ : coefficient d'absorption massique pour la longueur d'onde λ

ρ : masse spécifique du matériau

$d = e \cdot \sin(\theta_1)$ est le "trajet optique" du faisceau dans la matière

Si ρ est exprimée en grammes par centimètre cube, μ est exprimé en cm^2 par gramme : le produit $\mu \rho$ a alors les dimensions de l'inverse d'une longueur car le coefficient de l'exponentielle doit être un nombre sans dimensions.

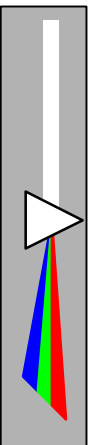
Le terme μ contient les trois termes définis plus haut : effet photoélectrique, diffusion cohérente et diffusion incohérente.

1.1.4.1. Effet photoélectrique

Des trois termes composant μ , le plus important et le plus grand est le terme photoélectrique, surtout pour les longueurs d'onde longues. Dans le domaine des longueurs d'onde utilisées en fluorescence X, l'effet photoélectrique représente plus de 90 % du coefficient d'absorption massique μ .

C'est la cause principale de l'atténuation de l'intensité des rayons X, en ce sens que les valeurs expérimentales du coefficient d'atténuation μ représentent les propriétés du coefficient d'absorption photoélectrique Z .

Si l'on s'intéresse à la variation de μ (ou de Z) en fonction de la longueur d'onde λ , on remarque la présence de discontinuités. Elles résultent de la quantification des niveaux d'énergie électronique des atomes et, pour cette raison, sont caractéristiques des atomes absorbant le rayonnement.



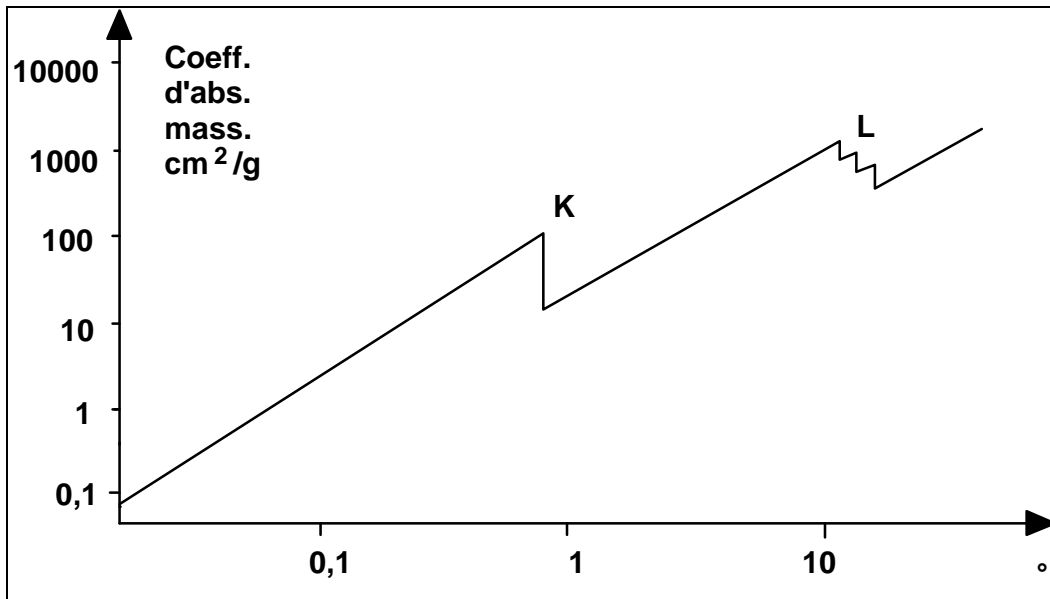


Figure 3 : absorption des rayons X

On note qu'il existe une seule discontinuité à courte longueur d'onde (discontinuité K), trois discontinuités à longueurs d'onde plus élevées (discontinuités L), et cinq discontinuités à longueurs d'onde encore plus grandes (discontinuités M)...

Pour un élément donné, Z augmente rapidement avec la longueur d'onde, ce qui indique que la probabilité qu'un photon éjecte un électron augmente quand l'énergie du photon diminue. Les discontinuités rencontrées correspondent aux longueurs d'onde:

$$l = \frac{c}{n} = \frac{hc}{hn} = \frac{hc}{Ec}$$

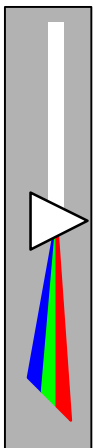
Avec des photons peu énergétiques on ne peut éjecter que des électrons des couches externes. Il n'y a pas d'interaction possible avec des couches plus internes. Mais lorsque le photon possède l'énergie de liaison de l'électron d'une couche inférieure, il peut l'éjecter : une discontinuité apparaît précisément à la longueur d'onde correspondant à cette énergie. Le coefficient d'absorption est le plus élevé au voisinage de chaque discontinuité.

Le coefficient d'absorption massique est la somme de tous les coefficients relatifs à chaque couche, avec une valeur plus grande pour la couche la plus profonde. A partir de μ , on peut définir un coefficient d'atténuation atomique :

$$m_a = \frac{m}{N_A / M}$$

avec :

N_A nombre d'**Avogadro** et M la masse atomique de l'absorbeur; μ_a est donc l'adsorption due à un seul atome.



En 1914, **Bragg** et **Pierce** ont montré qu'entre deux discontinuités d'absorption successives, on a :

$$\mu_a = CZ^4\lambda^3$$

avec :

Z numéro atomique

λ longueur d'onde

C constante caractéristique de l'absorbeur et des discontinuités d'absorption.

1.1.4.2. Diffusion cohérente et diffraction

Elles sont dues aux collisions "élastiques" entre le rayonnement X incident et les électrons faiblement liés des atomes constituant le matériau.

Lorsque ces atomes sont régulièrement disposés dans l'espace (cristal), ils sont contenus dans des "plans" et peuvent provoquer des interférences dans le rayonnement diffracté par ces plans : c'est **la loi de Bragg** qui décrit le phénomène.

Les propriétés issues de cette loi sont utilisées dans les instruments à dispersion de longueur d'onde pour identifier les longueurs d'onde caractéristiques de fluorescence et faire ainsi l'analyse qualitative.

Attention, il ne faut pas confondre diffusion cohérente provoquée par l'échantillon à analyser, qui est un phénomène plutôt gênant, et diffusion cohérente utilisée dans un analyseur à cristal pour caractériser les raies de fluorescence émises par l'échantillon.

1.1.4.3. Diffusion incohérente

L'interaction entre le rayonnement X incident et les électrons faiblement liés des atomes de la matière peut conduire à une diffusion "élastique" où les photons incidents perdent une partie de leur énergie dans la collision :

Si la longueur d'onde des photons incidents est λ et la longueur d'onde des photons diffusés par effet Compton est λ_c dans une direction faisant un angle θ avec le faisceau incident, on montre que :

$$\Delta \lambda = \lambda_c - \lambda = 0,024 (1 - \cos \theta)$$

avec :

λ en angström.

La longueur d'onde des photons diffusés par effet Compton est donc plus grande que celle des photons incidents. Dans beaucoup d'appareils $\theta = 90^\circ$ par construction, $\Delta \lambda = 0,024 \text{ \AA}$



La diffusion incohérente étant due aux électrons faiblement liés, elle est d'autant plus intense que les atomes sont légers et que le rayonnement primaire est plus énergétique.

Quand une "raie" Compton accompagne une raie de fluorescence, elle est toujours déplacée vers les grandes longueurs d'onde (de $0,024 \text{ \AA}$ si $\theta = 90^\circ$). Elle est aussi plus large que la raie de fluorescence. On obtient ainsi un certain nombre de renseignements sur l'échantillon, ce qui permet des corrections pour l'analyse quantitative.

De plus, le rapport de l'intensité de la raie cohérente à l'intensité de la raie incohérente augmente avec le numéro atomique de l'atome constituant l'anode du tube.

1.1.5. Connaissances particulières

1.1.5.1. Théorie de l'émission des rayons X de fluorescence

1.1.5.1.1. Principe

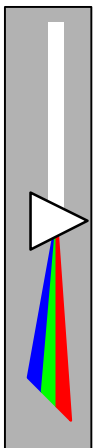
Lorsqu'un photon d'énergie suffisante pour arracher un électron des couches internes frappe un atome, il y a une certaine **probabilité** qu'il arrache un de ses électrons, **ionisant** ainsi l'atome qui se trouve alors dans un état très instable. L'atome va retrouver sa stabilité par «réorganisation interne» : des électrons des couches plus externes que celles d'où ont été éjectés les électrons vont venir combler les trous, en libérant la différence d'énergie entre les couches de départ et d'arrivée de l'électron, sous forme de rayonnement électromagnétique de haute énergie (photons X).

1.1.5.1.2. Fluorescence primaire

La fluorescence primaire résulte directement de l'effet sur l'élément considéré du rayonnement primaire incident. Elle constitue la contribution principale à l'émission d'un élément dans un échantillon. Elle est la seule responsable des émissions de fluorescence X pour des échantillons d'éléments purs, ou lorsque l'élément fluorescent est associé à d'autres éléments ayant des raies de fluorescence de longueur d'onde plus grande.

Un faisceau de rayons X (émis le plus souvent par un **tube à rayons X**, ou par une **source radioactive**) arrive sur l'échantillon à traiter. Seuls les photons X ayant une certaine énergie vont pouvoir exciter les couches «profondes» de l'élément considéré.

Prenons l'exemple du fer. Comme le montre la figure 4, seule une partie du spectre émis par le tube à Rayons X sera «utile» pour provoquer la fluorescence X du fer. En effet, seuls les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de la couche K (càd ayant une longueur d'onde suffisamment petite) pourront éjecter des électrons de cette couche. Ils pourront alors donner lieu à une émission de photons $K\alpha$ ou $K\beta$, etc.



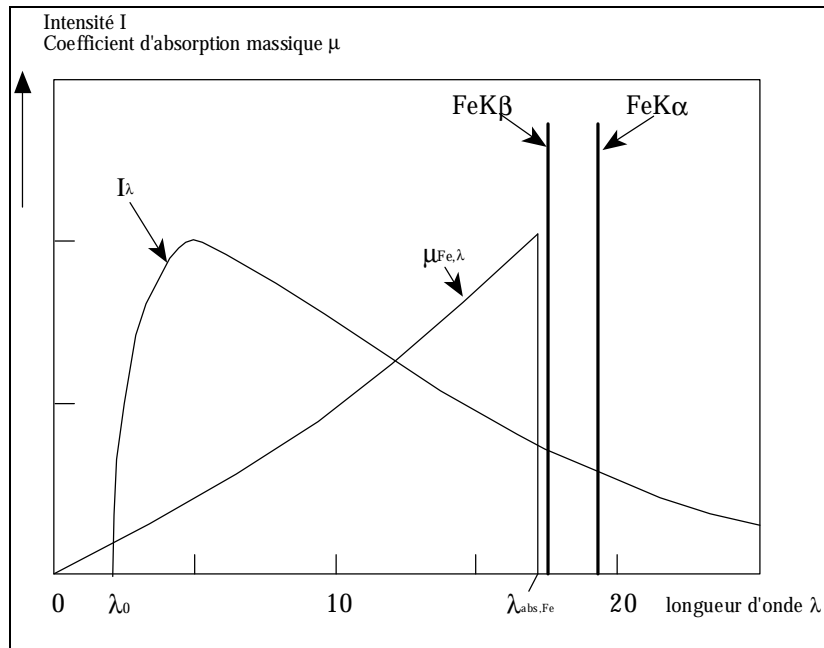


Figure IV-2

Figure 4: Origine de la fluorescence primaire du fer

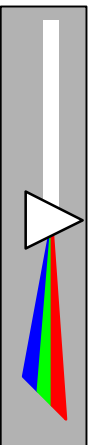
Comme on l'a vu, la longueur d'onde des raies de fluorescence qui en résulte dépend de Z (numéro atomique) et elle est caractéristique **des éléments** constituant l'échantillon (analyse qualitative) ; l'intensité des raies caractéristiques permet de déterminer la **composition** centésimale (analyse quantitative).

1.1.5.1.3. Fluorescence secondaire :

En fait, la fluorescence d'un des éléments de l'échantillon, excité par le faisceau incident, peut (si elle est assez énergétique) jouer à son tour le rôle de faisceau incident "excitateur" sur un autre élément de l'échantillon, et donc provoquer une fluorescence secondaire. Ce dernier élément émettra donc une fluorescence totale qui sera la **résultante** de la fluorescence primaire due au faisceau incident et de la fluorescence secondaire due à un des autres éléments de l'échantillon.

Par exemple, dans le cas d'un alliage Nickel/Fer, on voit que la raie d'émission fluorescente Ni $K\alpha$ peut provoquer l'émission fluorescente du Fer.

La fluorescence secondaire peut parfois atteindre jusqu'à 50% de l'émission totale, alors que la fluorescence tertiaire ne dépasse pas 2 ou 3%. On peut donc négliger la fluorescence tertiaire, et à fortiori les fluorescences d'ordres plus élevés. En pratique, la fluorescence secondaire est associée à un élément de numéro atomique plus élevé que celui de l'élément fluorescent.



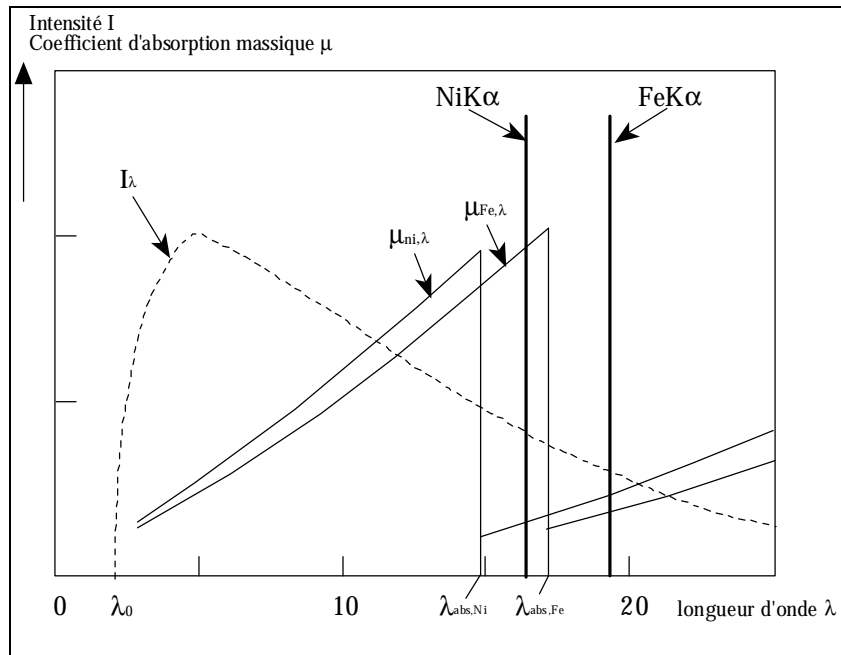


Figure IV-3

Figure 5: Origine de la fluorescence secondaire du fer

1.1.5.1.4. Fluorescence «interéléments»

Plusieurs éléments sont présents dans l'échantillon ; en pratique, c'est toujours le cas.

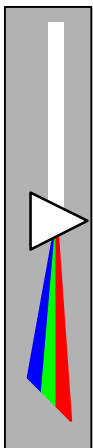
On introduit des coefficients de matrice qui traduisent les absorptions relatives des différents éléments. Celles-ci peuvent être une combinaison linéaire des concentrations, ou bien les coefficients de matrice peuvent être plus compliqués : en effet, dans le cas d'une fluorescence secondaire, il y a **renforcement**, c'est à dire que l'élément qui est à l'origine de la fluorescence secondaire semble absorber plus, au contraire de l'autre élément, qui est renforcé. Ceci est traduit par un facteur de renforcement.

Le calcul de la fluorescence émise, relativement simple dans le cas (très théorique) d'une radiation incidente monochromatique, se complique notablement en pratique pour des radiations **polychromatiques**, mais le principe reste le même. En outre, deux simplifications majeures sont possibles : dans le cas d'un échantillon **très mince**, ou au contraire **très épais**.

1.1.5.2. Calcul des intensités théoriques en fluorescence X

1.1.5.2.1. Caractérisation du spectromètre et de la fluorescence

Dans un spectromètre, les radiations primaires X excitent les atomes de l'échantillon et provoquent l'émission de raies de fluorescence dans toutes les directions. La fraction de ces radiations passant à travers les fentes d'un collimateur est un faisceau parallèle dirigé sur un cristal analyseur. Ce dernier diffracte la longueur d'onde λ reliée à l'angle θ par



l'équation de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$. Le premier ordre est le plus généralement utilisé car il correspond à de plus fortes intensités.

L'intensité d'une raie de longueur d'onde λ est mesurée en choisissant un cristal convenable et en positionnant un détecteur à l'angle 2θ par rapport au faisceau incident. Cette intensité doit être convertie en concentration dans l'échantillon de l'élément produisant cette raie.

Le spectromètre analyse plusieurs types de fluorescence: la fluorescence primaire, la fluorescence secondaire et la fluorescence tertiaire.

1.1.5.2.2. Expression générale de l'intensité de fluorescence primaire

Dans ce calcul, nous supposons que le coefficient d'absorption photoélectrique se confond avec le coefficient total d'atténuation.

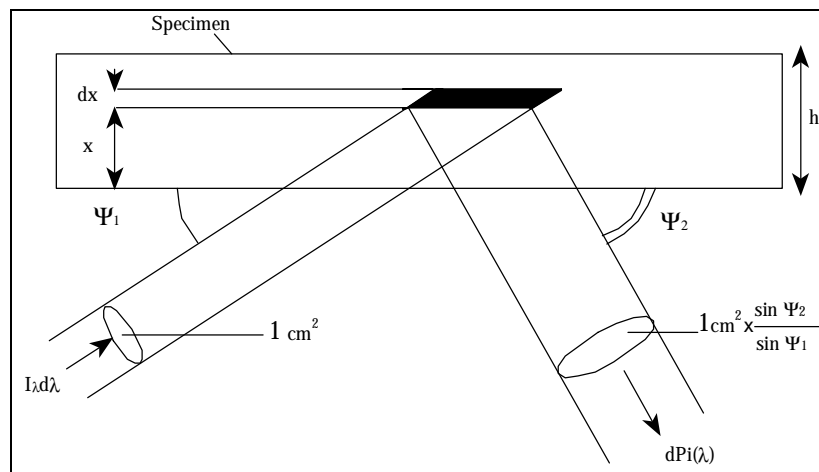


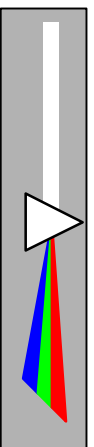
Figure IV-5

Figure 6: Calcul de l'intensité de fluorescence primaire

Considérons un échantillon S plat et homogène, d'épaisseur h, contenant l'élément fluorescent i à la concentration C_i .

Le faisceau incident, caractérisé par une distribution spectrale d'intensité, est parallèle et frappe l'échantillon sous l'incidence Ψ_1 . La radiation de fluorescence est observée à l'angle d'émergence Ψ_2 défini par un collimateur. Les intensités sont exprimées en photons, ou coups par seconde, et par section unité des faisceaux de rayons X.

Nous ferons le calcul pour une raie $K\alpha$. Si P_i est l'intensité de fluorescence totale émise dans la direction Ψ_2 , la contribution $d^2P_i(\lambda, x)$ due à la bande spectrale comprise entre λ et $\lambda+d\lambda$ du faisceau incident et provenant de l'élément de volume de l'échantillon compris entre les cotes x et x+dx dépend des facteurs suivants :





- L'INTENSITE DE LA RADIATION INCIDENTE (représentée par le facteur a), qui atteint le volume élémentaire. C'est l'intensité $I_\lambda d\lambda$ après atténuation lors de son parcours dans l'échantillon, de longueur x / Ψ_1 :

$$a = I_\lambda d\lambda \exp(-\mu_{s,\lambda} \rho x / \sin \Psi_1)$$

$\mu_{s,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la longueur d'onde λ et ρ sa masse volumique.

- LA FRACTION DE L'INTENSITE a (b), absorbée par l'élément fluorescent i contenu dans le volume élémentaire. Elle vaut :

$$b = C_i \rho \mu_{i,\lambda} dx / \sin \Psi_1$$

avec : $\mu_{i,\lambda}$ coefficient d'absorption de l'élément i pour la longueur d'onde λ .

- La PROBABILITE E_i pour qu'un photon incident absorbé par l'élément i donne un photon de fluorescence $K\alpha$.

- La FRACTION DU RAYONNEMENT DE FLUORESCENCE sortant du collimateur :

$$c = d\Omega / 4\pi$$

avec : $d\Omega$ est l'angle solide intercepté par le collimateur, le rayonnement étant émis uniformément dans toutes les directions.

- La FRACTION TRANSMISE d DU RAYONNEMENT DE FLUORESCENCE émis dans la direction du collimateur, après atténuation dans l'échantillon sur un parcours de longueur $x / \sin \Psi_2$:

$$d = \exp(-\mu_{s,\lambda_i} \rho x / \sin \Psi_2)$$

avec : μ_{s,λ_i} est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la longueur d'onde de fluorescence λ_i .

- Un facteur additionnel :

$$e = \sin \Psi_1 / \sin \Psi_2$$

Pour ramener l'intensité à celle d'un faisceau émergent de section unitaire.

L'intensité $d^2 P_i(\lambda, x)$ est le produit des facteurs a, b, E_i , C, d, et e.

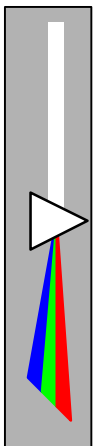
En posant :

$$q = e \cdot d\Omega / 4\pi$$

on obtient finalement :

$$d^2 P_i(I, x) = q E_i C_i \frac{r}{\sin y_1} m_{i,1} I_1 dI \exp \left[-rx \left(\frac{m_{s,1}}{\sin y_1} + \frac{m_{s,i}}{\sin y_2} \right) \right] dx$$

En intégrant cette égalité de $x=0$ à $x=h$, on obtient l'intensité de fluorescence provenant de tout l'échantillon et produite par la portion de la radiation incidente $I_\lambda d\lambda$:



$$dP_i(I) = qE_i C_i \left\{ 1 - \exp \left[-rh \left(\frac{m_{s,l}}{\sin y_1} + \frac{m_{s,l_i}}{\sin y_2} \right) \right] \right\} \frac{m_{l,l} I_l}{m_{s,l} + e m_{s,l_i}} dl$$

Enfin, l'intensité totale est obtenue en intégrant l'égalité précédente sur $[\lambda_0, \lambda_{abs,i}]$:

$$P_i = qE_i C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \left\{ 1 - \exp \left[-rh \left(\frac{m_{s,l}}{\sin y_1} + \frac{m_{s,l_i}}{\sin y_2} \right) \right] \right\} \frac{m_{l,l} I_l}{m_{s,l} + e m_{s,l_i}} dl$$

Ceci est L'EQUATION GENERALE pour des échantillons d'épaisseur h. Deux cas limites ont un intérêt pratique:

Fluorescence primaire pour des échantillons épais

Un échantillon est considéré comme épais quand h est tel que l'exponentielle dans l'équation générale est négligeable devant l'unité. Si on définit un facteur géométrique :

$$A = \sin \Psi_1 / \sin \Psi_2$$

l'équation se réduit à :

$$P_i = qE_i C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{l,l} I_l}{m_{s,l} + A m_{s,l_i}} dl$$

Cette formule est très importante. En pratique, les intensités mesurées pour des applications analytiques peuvent presque toujours être considérées comme provenant d'échantillons épais: il suffit dans la plupart des cas que l'épaisseur h soit supérieure à 1 mm.

Fluorescence primaire pour des échantillons minces

Quand h est très petit, l'exponentielle dans la formule générale est de la forme $\exp(-\epsilon)$ et peut être développée en $1 - \epsilon$. L'intensité de fluorescence devient :

$$P_i = \frac{qE_i}{\sin y_i} rh C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} m_{l,l} I_l dl$$

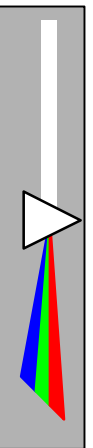
La masse m_i de l'élément fluorescent contenue dans l'unité de surface de l'échantillon est :

$$m_i = \rho h C_i$$

D'autre part, on peut poser :

$$G_i = \frac{qE_i}{\sin y_1} \int_{I_0}^{I_{abs,i}} m_{l,l} I_l dl$$

G_i est une constante pour des conditions d'excitation bien définies. Elle ne dépend que de l'élément fluorescent et elle est indépendante de l'échantillon.



L'équation de P_i s'écrira alors :

$$P_i = G_i \cdot m_i$$

Il y a proportionnalité entre l'intensité de fluorescence et la masse de l'élément i contenu dans l'échantillon.

Cette approximation pour les couches minces n'est valable que pour des échantillons de quelques milliers d'Angströms d'épaisseur.

1.1.5.2.3. Intensité de fluorescence secondaire

Le calcul est plus complexe que dans le cas de la fluorescence primaire. On en donnera que le principe et les résultats. La situation est représentée sur la figure 7.

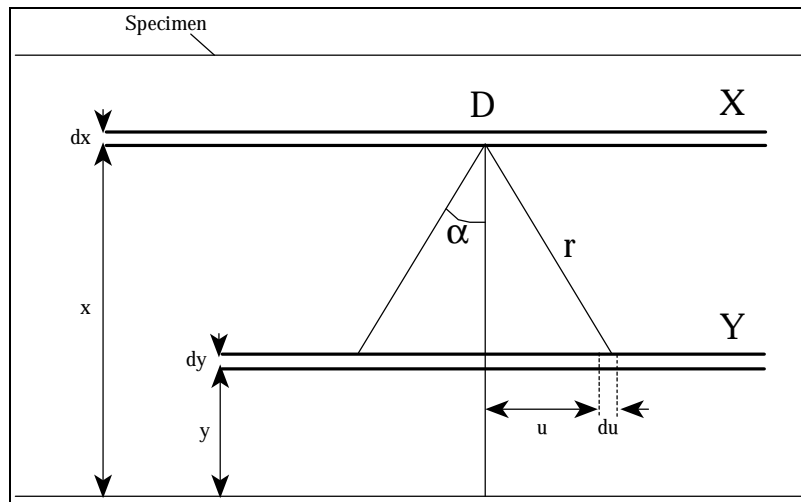


Figure IV-6

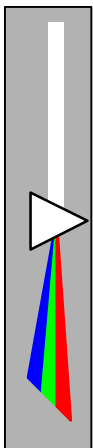
Figure 7: calcul de la fluorescence secondaire

On se place dans le cas où une seule raie d'émission, par exemple la raie $K\alpha$ de l'élément j de longueur d'onde λ_j , peut exciter la fluorescence de l'élément i .

Le principe du calcul est le suivant : on calcule l'intensité de fluorescence primaire de l'élément j produite dans le domaine D , et l'intensité de fluorescence secondaire qu'elle induit pour l'élément i contenu dans le volume annulaire de rayon u , de largeur du et d'épaisseur dy . Puis on fait une sommation sur u , y , x et la longueur d'onde incidente λ pour avoir l'intensité de fluorescence secondaire totale correspondant à la raie d'émission $K\alpha$ de l'élément j .

Pour un échantillon d'épaisseur infinie, cette intensité est donnée par :

$$P_i = \frac{1}{2} q E_i C_i E_j C_j m_{j,i} \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{j,l} I_l}{m_{s,l} + A m_{s,l_i}} dI$$



avec :

$$L = \frac{\text{Ln} \left(1 + \frac{m_{s,l}}{\sin y_1 \cdot m_{s,l_j}} \right)}{\frac{m_{s,l}}{\sin y_1}} + \frac{\text{Ln} \left(1 + \frac{m_{s,l_i}}{\sin y_2 \cdot m_{s,l_j}} \right)}{\frac{m_{s,l_j}}{\sin y_2}}$$

Chaque raie du spectre d'émission de l'élément j qui peut exciter la fluorescence de l'élément i donne une contribution S_{ij} à la fluorescence secondaire de i. La somme de ces contributions est représentée par S^*_{ij} . Dans le cas de plusieurs éléments (j, k, l...) pouvant exciter la fluorescence de l'élément i, la fluorescence secondaire totale est :

$$S_i = \sum_j S^*_{ij}$$

Pour des échantillons d'épaisseur finie, le calcul montre que le rapport S_i / P_i de la fluorescence secondaire à la fluorescence primaire est une fonction croissante de l'épaisseur h et tend vers zéro pour des épaisseurs tendant vers zéro. La fluorescence secondaire devient négligeable dans l'analyse de films minces.

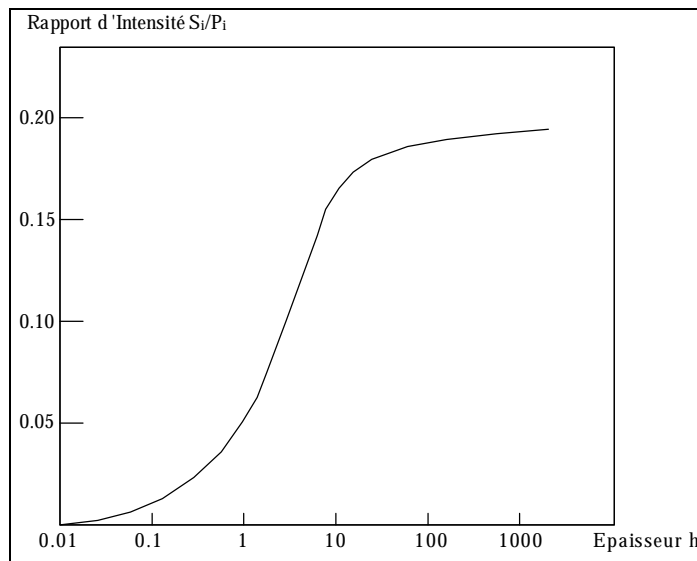
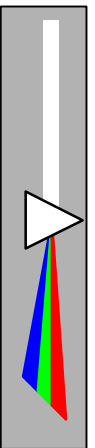


Figure 8: Rapport de la fluorescence secondaire à la fluorescence primaire en fonction de l'épaisseur pour Co dans un alliage à 50% de Co et 50% de Cu

1.1.5.2.4. Intensité de la fluorescence tertiaire

La fluorescence tertiaire de l'élément i résulte de l'excitation produite par la fluorescence secondaire de l'élément j, qui elle-même résulte de l'excitation par la fluorescence primaire d'un troisième élément k.

Le calcul se fait de façon similaire à celui mené pour exprimer la fluorescence secondaire. Il donne dans le cas d'un échantillon d'épaisseur infinie :



$$P_i = \frac{1}{2} q E_i C_i E_j C_j E_k C_k m_{j,l_j} m_{k,l_k} \int_{I_0}^{I_{abs,k}} F \frac{m_{k,l} I_l}{m_{s,l} + A m_{s,l_i}} dI$$

F est un facteur complexe analogue au L de la formule précédente. La fluorescence tertiaire totale de l'élément i est la somme de toutes les combinaisons des raies d'émission des éléments j et k pouvant produire la fluorescence tertiaire. On la note T_{ijk}^* . En sommant sur tous les éléments j et k pouvant donner lieu à une fluorescence tertiaire de l'élément i, la fluorescence tertiaire totale de i est :

$$T_i = \sum_j \sum_k T_{ijk}^*$$

Le tableau ci-dessous donne des exemples de contribution de trois types de fluorescence à l'intensité totale.

composition (%)	élément fluorescent	fluorescence (%)		
		primaire	secondaire	tertiaire
20 Ni-80 Fe	Ni	100		
20 Fe-80 Ni	Fe	70	30	
20 Cr- 40 Fe- 40 Ni	Cr	76	22	2

Contribution des fluorescences primaire, secondaire et tertiaire à la fluorescence totale.

La figure 9 donne la variation de la fluorescence secondaire de Fe en fonction de la concentration en Ni dans un alliage Fe-Ni.

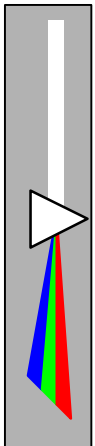
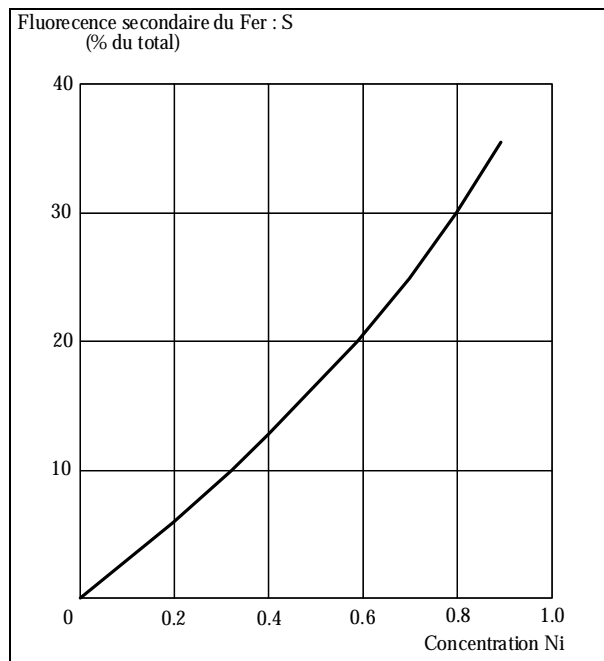


Figure 9: variation de la fluorescence secondaire de Fe dans un alliage Fe-Ni en fonction de la concentration en Ni

1.1.5.3. Effets interéléments : cas d'une excitation monochromatique

- Introduction

Nous allons nous intéresser à l'influence des concentrations observées, qui constitue les effets interéléments. On supposera constantes les conditions expérimentales et on supposera les échantillons épais et homogènes. Nous nous plaçons dans le cas d'une excitation monochromatique, ce qui permet une première approche plus aisée de ces effets interéléments.

- Effet d'absorption

L'effet d'absorption, toujours présent, prend une part prépondérante aux effets interéléments. Dans ce paragraphe, nous supposons que la fluorescence de l'élément considéré n'est pas excitée par un autre élément présent dans l'échantillon, si bien que l'émission ne comprend que de la **fluorescence primaire**. Compte-tenu que l'excitation est monochromatique, l'intensité de fluorescence est donnée par l'équation :

$$P_i = qE_i C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{i,l} I_l dl}{m_{s,l} + A m_{s,l}}$$

et s'écrit :

$$I_{i,s} = qE_i C_i \frac{m_{i,l} U_l}{m_{s,l} + A m_{s,l}}$$

avec :

U_λ intensité de la radiation monochromatique incidente λ .

On peut définir un facteur de proportionnalité :

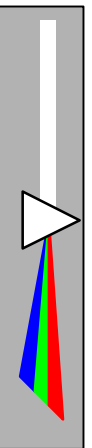
$$Q_i = qE_i m_{i,l} U_l$$

et un coefficient d'atténuation massique effectif (ou combiné) de l'échantillon :

$$m_s^* = m_{s,l} + A m_{s,l}$$

On obtient alors en reportant dans la première équation :

$$I_{i,s} = Q_i \frac{C_i}{m_s^*}$$



Il est plus aisé de raisonner avec des intensités relatives plutôt qu'avec des intensités absolues. Cette intensité relative R_i est définie comme le rapport de l'intensité mesurée à celle du même élément à la concentration $C_i=1$, dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour l'élément i pur, la dernière équation s'écrit :

$$I_{i,1} = Q_1 \frac{1}{m_i^*}$$

L'intensité relative $R_i = \frac{I_{i,s}}{I_{i,1}}$ vaut donc :

$$R_i = \frac{C_i}{m_s^* / m_i^*}$$

Composition binaire :

Dans un composé binaire (i,j), on a $C_i+C_j=1$. En appliquant la loi d'additivité des coefficients d'atténuation :

$$m_s^* = C_i m_i^* + C_j m_j^*$$

On a alors :

$$R_i = \frac{C_i}{C_i + \frac{m_j^*}{m_i^*} C_j}$$

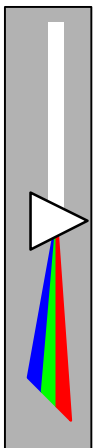
On définit le coefficient de matrice : $K_{ij} = \frac{m_j^*}{m_i^*}$

L'intensité relative devient :

$$R_i = \frac{C_i}{C_i + K_{ij} C_j}$$

Le coefficient de matrice K_{ij} représente l'influence de l'élément j sur l'émission de fluorescence de l'élément i .

La figure 10 représente les trois cas de figure possibles.



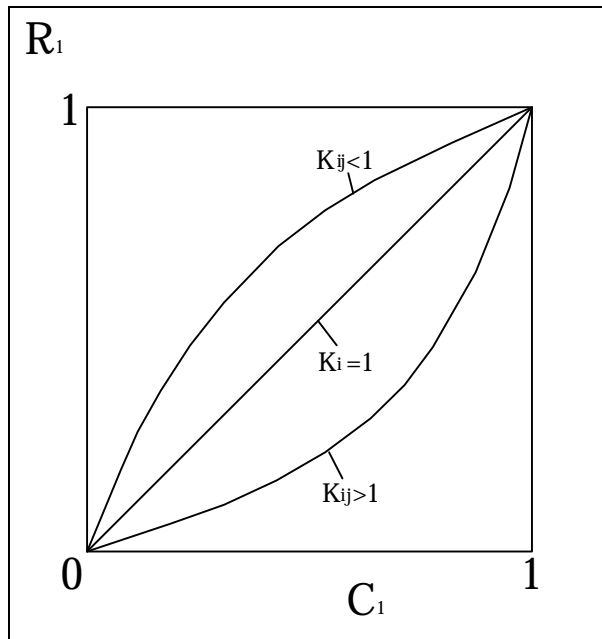


Figure 10

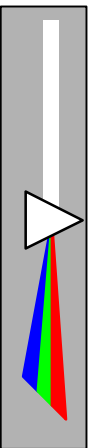
valeurs du coefficient de matrice K_{ij}

- a) $K_{ij} = 1 : m_j^* = m_i^*$, et $R_i = C_i$: il n'y a pas d'effet visible
- b) $K_{ij} > 1 : m_j^* > m_i^*$: il y a diminution de l'intensité relative.
L'élément j est un absorbeur positif pour i
- c) $K_{ij} < 1 : m_j^* < m_i^*$: il y a augmentation de l'intensité relative.
L'élément j est un absorbeur négatif pour i

Des exemples de l'influence de quelques éléments sur la fluorescence $K\alpha$ du fer sont montrés dans la figure suivante. Dans le cas de l'émission K, tous les éléments avec un numéro atomique inférieur à celui (Z) de l'élément fluorescent se comportent comme des absorbeurs. Les positions relatives des discontinuités d'absorption dans les courbes d'absorption sont telles que l'élément Z-1 (Mn dans ce cas) est un absorbeur très légèrement négatif, alors que l'élément Z-2 (Cr dans ce cas) est un fort absorbeur positif. Puis l'absorption décroît graduellement quand Z diminue, et devient éventuellement négative (ici, pour Mg et O).

Les calculs correspondant à la figure 11 ont été faits pour $\lambda=1,02 \text{ \AA}$, $\lambda_i=1,937 \text{ \AA}$ (raie $K\alpha$ de Fe), et $\Psi_1=\Psi_2$. Les coefficients de matrice sont alors :

- $K_{\text{Fe-Mn}}=0,90$
- $K_{\text{Fe-Cr}}=3,12$
- $K_{\text{Fe-Ti}}=2,52$
- $K_{\text{Fe-Mg}}=0,505$



- $K_{Fe-O}=0,145$

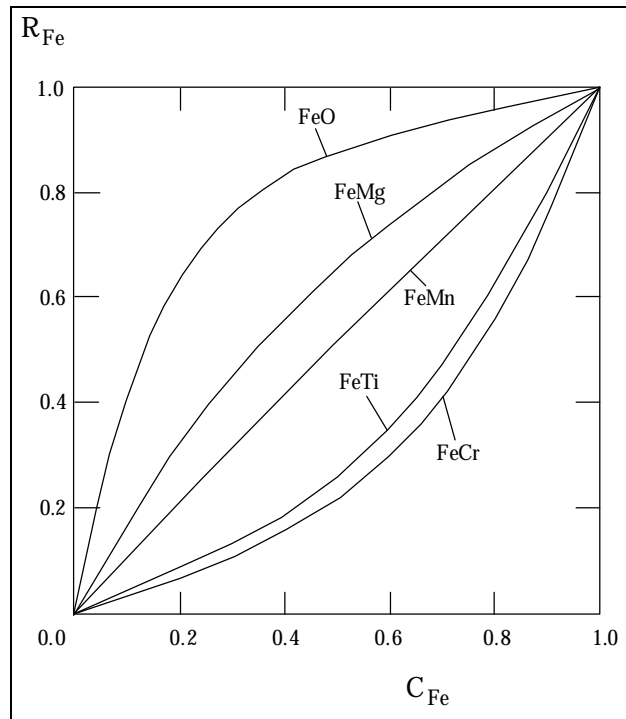


Figure V-2

Figure 11: Intensité relative de Fe en fonction de la concentration en Fe dans différents cas d'absorption pure

1.1.5.4. Effets interéléments excitation polychromatique

Le calcul des effets interéléments est relativement facile dans le cas d'une excitation monochromatique. Cependant, la plupart des applications pratiques utilisent un rayonnement polychromatique et le calcul devient trop compliqué. Pour surmonter cette difficulté, on a essayé de définir une radiation monochromatique représentative de toute la distribution polychromatique, et on introduit la notion de longueur d'onde équivalente.

1.1.5.4.1. Définition d'une longueur d'onde équivalente

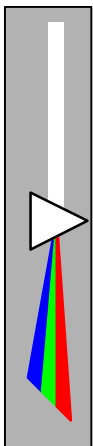
L'intensité de fluorescence primaire est donnée par l'équation:

$$P_i = q_i E_i C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{i,l} I_l dl}{m_{s,l} + A m_{s,li}}$$

Si on l'applique à l'élément i pur ($C_i = 1$), cette équation s'écrit:

$$I_{i,l} = q E_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{i,l} I_l dl}{m_{i,l} + A m_{i,li}} \quad (1)$$

On peut aussi écrire l'équation sous la forme:



$$I_{i,s} = q_i E_i C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{i,l} I_l}{m_{s,l} + A m_{s,li}} * \frac{m_{i,l} I_l}{m_{i,l} + A m_{i,li}} dI \quad (2)$$

En posant :

$$g(I) = \frac{m_{i,l} + A m_{i,li}}{m_{s,l} + A m_{s,li}} \quad (3)$$

L'intensité de fluorescence de l'élément i dans un échantillon est donné par:

$$I_{i,s} = q E_i C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} g(I) \frac{m_{i,l} + I_l}{m_{i,l} + A m_{i,li}} dI \quad (4)$$

La longueur d'onde équivalente λ_e est définie comme étant celle qui, introduite dans $g(\lambda)$, donnerait à $I_{i,s}$ la même valeur que celle calculée par l'équation (4):

$$I_{i,s} = q E_i C_i g(I_e) \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{i,l} + I_l}{m_{i,l} + A m_{i,li}} dI \quad (5)$$

En combinant cette équation avec (1), on obtient:

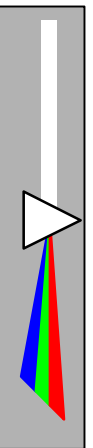
$$I_{i,s} = C_i g(I_e) I_{i,l} \quad (6)$$

Et l'intensité relative vaut donc:

$$R_i = C_i g(I_e) \quad (7)$$

En comparant les équations (4) et (1), on s'aperçoit que $C_i g(I)$ est le rapport des intensités de fluorescence pour l'échantillon et l'élément i pur, produites pour la même longueur d'onde primaire d'excitation I . Par conséquent I_e est la longueur d'onde particulière où ce rapport d'intensités est égal au rapport R_i des intensités mesurés totales.

Ceci est représenté sur la figure 12:



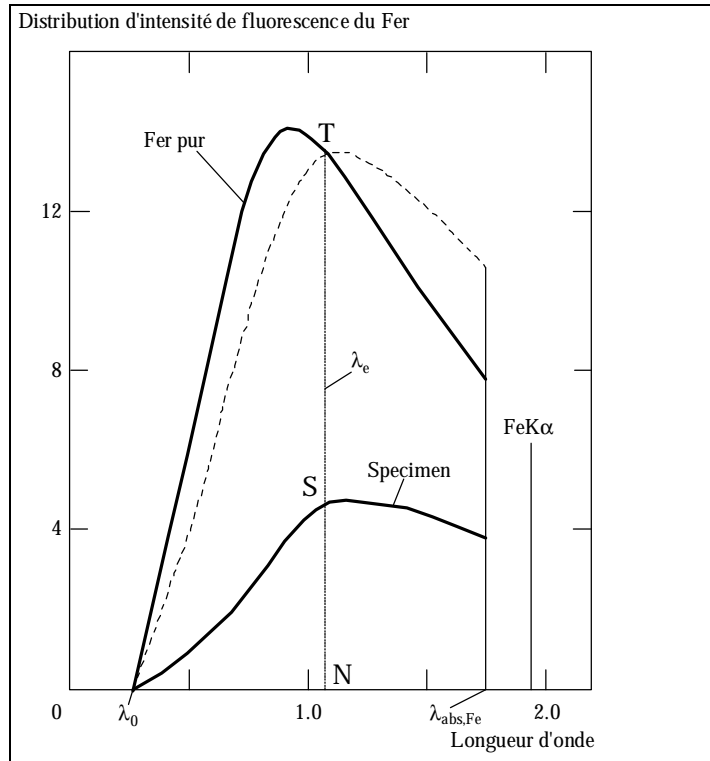


Figure (1)

Figure 12: Longueur d'onde équivalente λ_e

Une expérience effectuée avec une radiation primaire λ_e donnerait la même intensité relative R_i que dans l'expérience avec l'excitation polychromatique. λ_e ainsi définie est la longueur d'onde équivalente pour les intensités relatives.

On pourrait faire le même raisonnement en rapportant l'intensité de fluorescence $I_{i,s}$ de l'échantillon à l'intensité $I_{i,r}$ donnée par un échantillon r de référence contenant l'élément i à la concentration C'_i . Pour cette référence, on aurait:

$$I_{i,r} = qE_i C'_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{m_{i,l} + I_l}{m_{r,l} + Am_{r,li}} dl \quad (8)$$

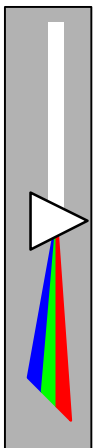
En posant de façon analogue à (3):

$$g'(I) = \frac{m_{r,l} + Am_{r,li}}{m_{s,l} + Am_{s,li}} \quad (9)$$

Le rapport des deux intensités de fluorescence $I_{i,s}$ et $I_{i,r}$ serait:

$$r_{i,r} = \frac{I_{i,s}}{I_{i,r}} = \frac{C_i}{C'_i} g'(I'e) \quad (10)$$

où $\lambda'e$ serait une autre longueur d'onde équivalente différente de λ_e .



On peut donc définir autant de longueurs d'ondes équivalentes que l'on peut choisir d'échantillons de référence. Cela ne pose aucun problème sur le plan théorique puisque les rapports $r_{i,r}$ et les intensités relatives R_i sont proportionnelles :

$$\frac{I_{i,s}}{I_{i,1}} = \frac{I_{i,s}}{I_{i,r}} * \frac{I_{i,r}}{I_{i,1}} \quad (11)$$

soit : $R_i = r_{i,r} * R_{i,r}$

1.1.5.4.2. Variation de la longueur d'onde équivalente en fonction des coefficients d'absorption effectifs

La fonction $g(\lambda)$ définie par (3) peut s'écrire, en fonction des coefficients d'absorption effectifs:

$$g(I) = \frac{m_i^*}{m_s^*}$$

Plaçons-nous dans le cas d'un échantillon binaire (i,j) de composition:

$$\begin{aligned} C_i &= x && \text{en éléments fluorescent} \\ C_j &= 1-x && \text{en élément de matrice} \end{aligned}$$

Nous supposons de plus que j est un absorbeur pur. l'équation (13) s'écrit alors:

$$g(I, x) = \frac{m_i^*}{x m_i^* + (1-x) m_j^*} \quad (14)$$

A la limite $x = 0$, (élément j pur), on a :

$$g(I, 0) = \frac{m_i^*}{m_j^*} \quad (15)$$

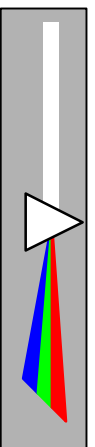
La combinaison des équations (14) et (15) donne :

$$g(I, x) = \frac{g(I, 0)}{x g(I, 0) + (1-x)} \quad (16)$$

On peut écrire l'équation (15) sous la forme :

$$g(I, 0) = \frac{m_{i,l} + A m_{i,li}}{m_{j,l} + A m_{j,li}}$$

La figure 13 donne un schéma de la situation.



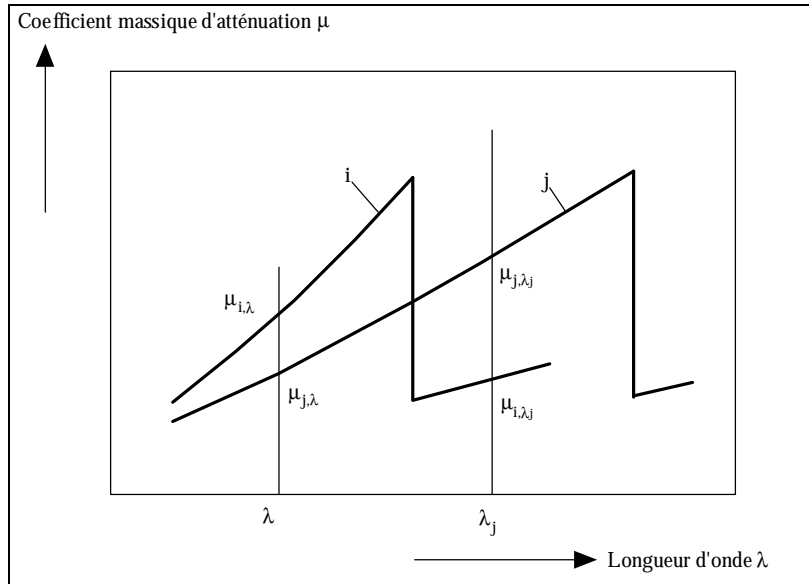


Figure (2):

Figure 13 : Coefficients d'atténuation massiques des éléments i et j

Compte-tenu de ce que le rapport $\mu_{i,\lambda}/\mu_{j,\lambda}$ est constant d'après la loi de Bragg et Pierce, la fonction $g(\lambda,0)$ est une fonction croissante de λ . D'autre part, l'équation (16) indique que $g(\lambda,x)$ est croissante en fonction de $g(\lambda,0)$. $g(\lambda,x)$ est donc aussi une fonction croissante de λ pour toute valeur de x .

Les figures 14 et 15 donnent deux exemples d'évolution de la fonction $g(\lambda)$ dans le cas d'un absorbeur positif (Fe dans un système Fe-Cr) et dans le cas d'un absorbeur négatif (Fe dans un système Fe-Si).

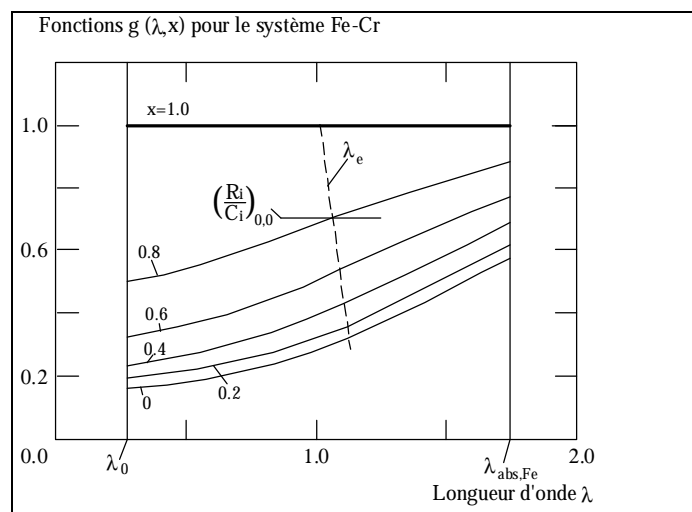
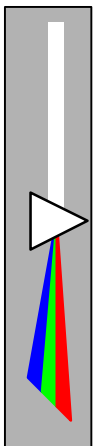


Figure 14: Fonctions $g(\lambda)$ de Fe dans un système Fe-Cr



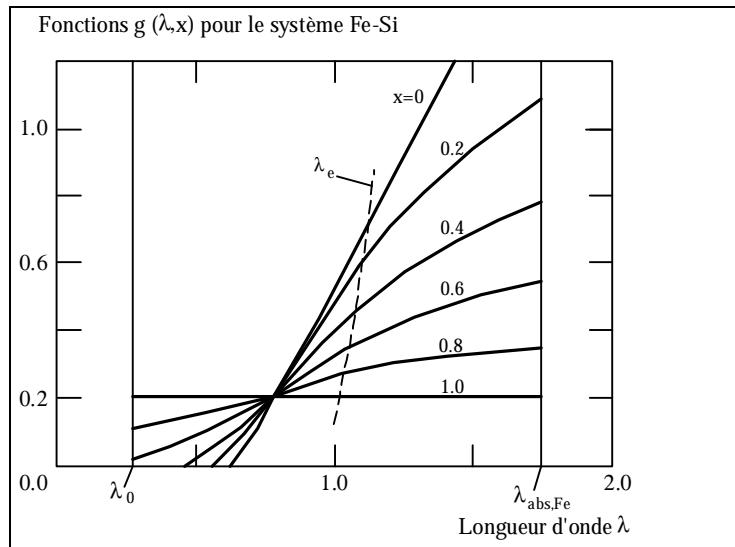


Figure 15: Fonctions $g(\lambda)$ de Fe dans un système Fe-Si

La longueur d'onde équivalente peut être déterminée directement sur la figure (3) en remarquant que l'on peut écrire l'équation (7) sous la forme:

$$\boxed{R_i/C_i = g(\lambda_e)}$$

avec :

λ_e est la longueur d'onde où $g(\lambda,x)$ est égale à R_i/C_i (ou R_i/x)

On remarque que λ_e se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand la concentration de l'élément fluorescent augmente. C'est une propriété générale de la longueur d'onde équivalente.

1.1.5.4.3., Influence de la dilution sur la longueur d'onde équivalente

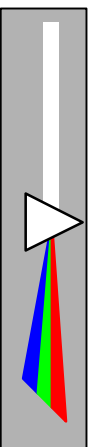
Considérons deux échantillons s et s' contenant l'élément fluorescent i et l'élément de matrice j, un absorbeur pur.

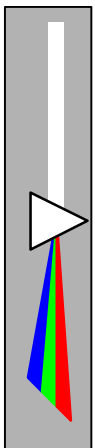
L'échantillon s a une composition nominale (C_i, C_j) avec $C_i + C_j = 1$. L'échantillon s' est constitué de l'échantillon s dilué dans un composé d dans les proportions:

$$\boxed{\frac{\text{échantillon}}{\text{diluant}} = \frac{y}{y-1}}$$

Les concentrations de i et j sont $C'_i = yC_i$ et $C'_j = yC_j$, avec $C'_i + C'_j = y$. L'élément de référence pur, dilué lui aussi dans les mêmes proportions, est constitué de y parts de l'élément i et de $(1 - y)$ parts du diluant d.

On peut faire un raisonnement analogue à celui du paragraphe 1). L'intensité dans l'échantillon s' dilué est:





$$I_{i,s'} = qE_i y C_i \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{i,l} I_l dI}{y(m_{s,l} + Am_{s,li}) + (1-y)(m_{d,l} + Am_{d,li})} \quad (19)$$

L'intensité de l'élément i pur dilué est:

$$I'_{i,l} = qE_i y \int_{I_0}^{I_{abs,i}} \frac{m_{i,l} I_l dI}{y(m_{s,l} + Am_{s,li}) + (1-y)(m_{d,l} + Am_{d,li})} \quad (20)$$

On peut définir une nouvelle fonction $g'(\lambda)$:

$$g'(I) = \frac{m_i^*}{m_s^*} = \frac{y(m_{i,l} + Am_{i,li}) + (1-y)(m_{d,l} + Am_{d,li})}{y(m_{s,l} + Am_{s,li}) + (1-y)(m_{d,l} + Am_{d,li})} \quad (21)$$

et la relation (6) s'écrit maintenant:

$$I_{i,s'} = C_i g'(\lambda'e) I'_{i,l}$$

L'intensité relative pour des échantillons dilués devient:

$$R'_i = \frac{I_{i,s'}}{I'_{i,l}} = C_i g'(I'e) \quad (22)$$

On obtient une expression similaire à (7), mais la fonction g' inclut le diluant, ce qui donne une longueur d'onde équivalente $\lambda'e$ différente. Comme précédemment, sa valeur est déterminée à partir des graphes donnant $g'(\lambda)$ en fonction de λ . $\lambda'e$ est la longueur d'onde pour laquelle:

$$g'(I) = \frac{R'_i}{C_i}$$

Pour illustrer le rôle de la dilution, on a tracé les courbes $g'(\lambda)$ en fonction de λ pour des échantillons Fe-Si dilués dans $Li_2B_4O_7$. La figure 16 se rapporte à une dilution où $y = 0.1$? alors que la figure 17 correspond à $y = 0,01$

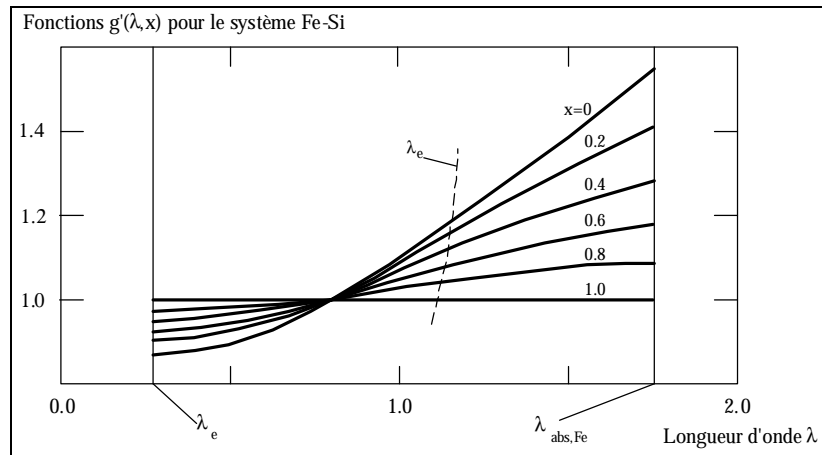


Figure 16: Fonctions $g'(\lambda)$ de Fe-Si pour une dilution dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $y=0,1$

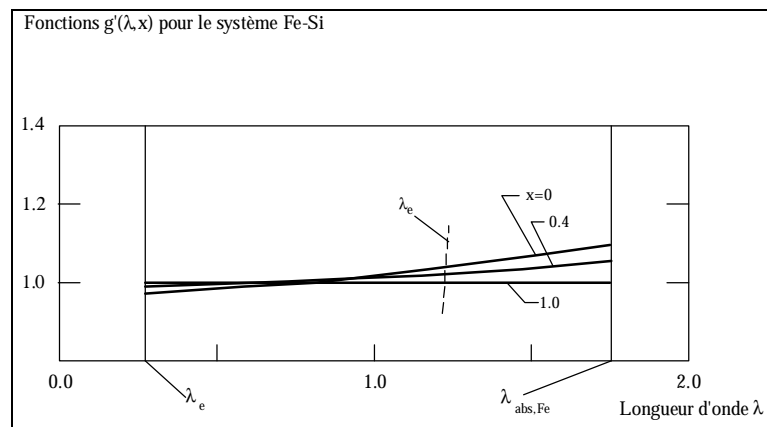
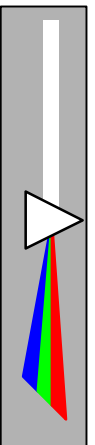


Figure 17: Fonctions $g'(\lambda)$ de Fe-Si pour une dilution dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $y=0,01$

On observe que les courbes tendent progressivement vers $g = 1$ quand la dilution augmente, ce qui met en évidence l'effet tampon du diluant.

La figure 18 représente l'effet de la dilution sur la longueur d'onde équivalente; On voit que la longueur d'onde équivalente:

- se déplace progressivement vers les grandes longueur d'onde, ce qui est en accord avec les conclusions précédentes correspondant à la diminution de la concentration réelle dans l'échantillon.
- devient de moins en moins dépendante de la composition, ce qui reflète l'effet tampon du diluant



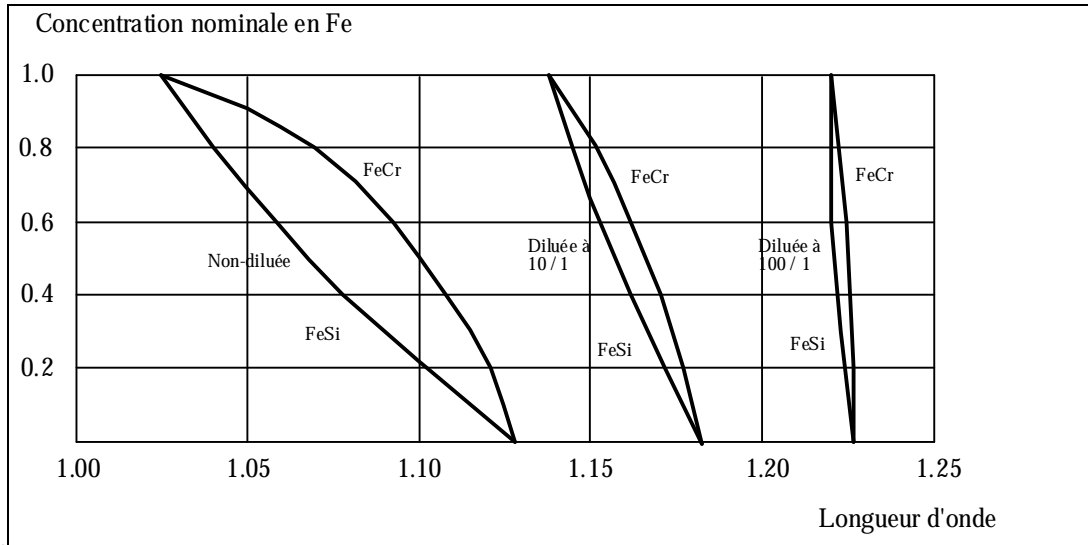


Figure 18: Influence de la dilution sur la longueur d'onde équivalente

Tant que l'on a affaire à des phénomènes d'absorption pure, la notion de la longueur d'onde équivalente est très utile pour rendre compte des effets de l'excitation polychromatique en fluorescence X, et elle permet d'interpréter les effets interéléments. Cependant, il n'est pas nécessaire dans la pratique de la calculer.

1.1.5.4.4. Effets interéléments. Cas de l'absorption pure

Soit un échantillon binaire composé de l'élément i et de l'absorbeur j . Comme il existe une longueur d'onde équivalente λ_e pour chaque composition, le coefficient de matrice K_{ij} défini par l'équation (9) vaut maintenant:

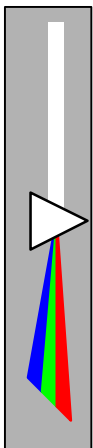
$$K_{i,j} = \frac{m_{j,Ie} + Am_{j,Ii}}{m_{i,Ie} + Am_{i,Ii}} \quad (23)$$

En combinant avec les équations (15) et (17), il devient:

$$(K_{ij})_{Ie} = \frac{1}{g(Ie,0)} \quad (24)$$

En se rappelant que $g(\lambda,0)$ est une fonction monotone croissante de λ , $(K_{ij})_e$ doit être une fonction décroissante de λ_e . D'autre part, comme on a vu que λ_e décroît lorsque C_i croît, K_{ij} est une fonction monotone de croissante de la concentration de l'élément fluorescent.

Cette variation de K avec la concentration pour Fe associé à Cr ou Si est représentée sur les figures 19 et 20.



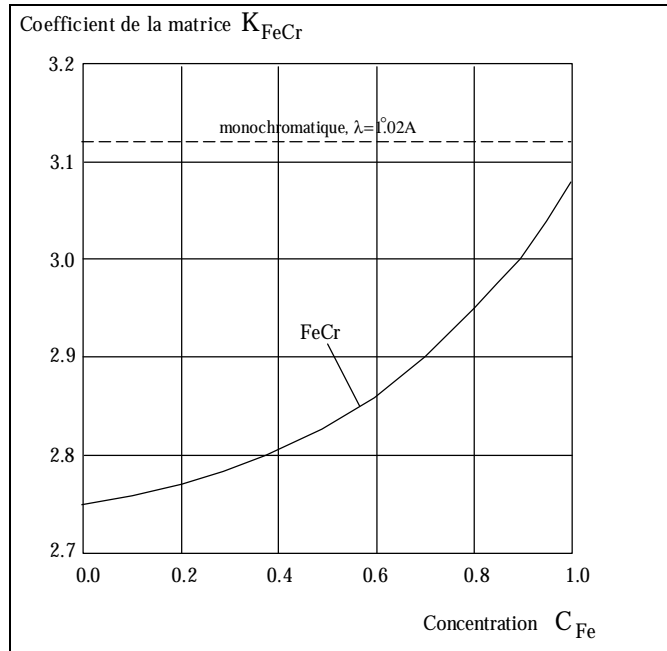


Figure 19: Variation du coefficient de matrice K_{Fe-Cr} dans un système Fe-Cr

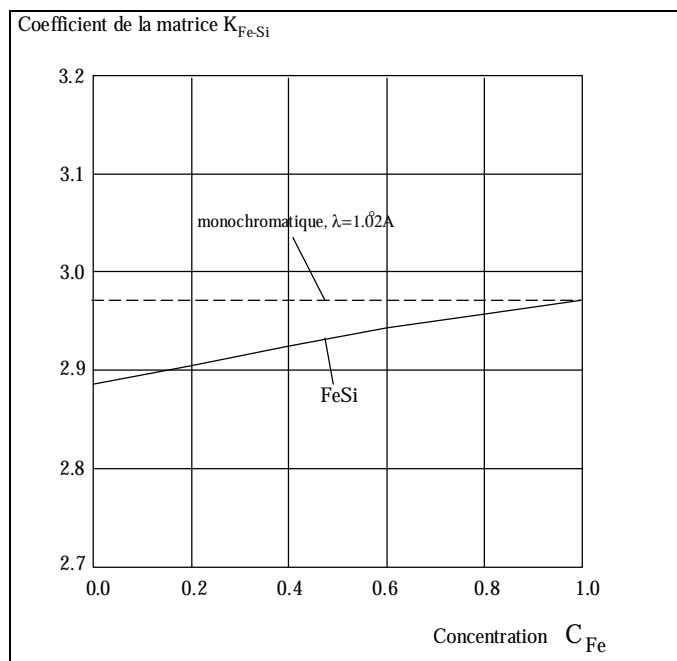
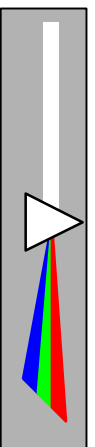


Figure 20: Variation du coefficient de matrice K_{Fe-Si} dans un système Fe-Si

Contrairement à ce que l'on avait pour une excitation monochromatique, les coefficients de matrice K_{ij} sont maintenant dépendants de la concentration.

1.1.5.4.5. Effets interéléments. Cas d'un renforcement

Les coefficients de matrice correspondant à un renforcement dépendaient déjà de la concentration dans le cas d'une excitation monochromatique. Il en est encore de même pour une excitation polychromatique. Mais une large portion du spectre d'excitation n'intervient pas dans cet effet, et le renforcement est en général moins prononcé.





1.1.5.5. Statistiques utilisées en fluorescence X

Nous ne décrivons brièvement que les statistiques inhérentes au comptage qui viennent limiter la répétabilité des analyses (mais pas la justesse qui dépend le plus souvent de la préparation des échantillons, de la qualité des étalons, et du traitement informatique des résultats !), et qui permettent de fixer la limite de détection.

Lorsqu'on fait un comptage de photons X de fluorescence, on obtient un nombre N de coups. Si l'on recommence le comptage dans les mêmes conditions, on obtiendra une autre valeur $N' \neq N$. N est une variable aléatoire qui suit une distribution de Poisson pour N petit et se rapproche d'une distribution normale (ou de Gauss) quand N est grand.

Dans les deux cas, la meilleure estimation de l'écart-type de la distribution N varie en \sqrt{N} ce qui fixe donc la dispersion du mesurage. L'écart-type relatif vaut $\frac{100}{\sqrt{N}}$, il varie donc avec N et devient important quand N est faible, ce qui va intervenir dans la limite de détection.

Si l'on fait intervenir le taux de comptage T au lieu de N, on obtient $N = T \cdot t$ soit un écart-type de $s = \sqrt{T \cdot t}$. Comme en première approximation la concentration C d'un élément est proportionnelle au taux de comptage, $C = KT$. Donc :

$$s = K' \sqrt{C}$$

Là encore, l'incertitude relative $\frac{100s}{C} = \frac{100K'}{\sqrt{C}}$ augmente quand la concentration diminue. La formule $s = K' \sqrt{C}$ ne tient pas compte des autres erreurs aléatoires qui sont dues à l'appareillage.

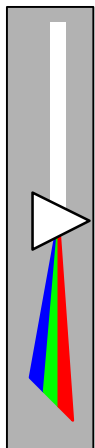
Jenkins propose la formule $s = K\sqrt{C} = 0,1$

le terme 0,1 prenant en compte l'écart-type "appareillage", avec K variant de 0,005 (grande répétabilité) à 0,05 (répétabilité moyenne).

Limite de détection

Il y a plusieurs approches et plusieurs définitions de la limite de détection; on peut dire que la limite de détection est la concentration pour laquelle le risque de trouver une concentration nulle alors que l'élément existe est de 50%. Dans ce cas on choisit la limite de détection égale à 2s, s étant l'écart-type estimé au voisinage du zéro.

En fluorescence X, pour obtenir le taux de comptage correspondant à un pic, on fait un comptage pendant un moment donné à l'énergie correspondant au pic recherché, et l'on retranche le comptage dû au fond continu que l'on mesure en général de part et d'autre du pic, dans une région libre de raies (si on peut), ou en utilisant des formules adaptées à un fond non constant ou à une superposition de pics.



Si l'on tolère l'hypothèse de 50% pour la limite de détection, on choisit donc celle-ci égale à 2 fois le bruit de fond compté à la position du pic (il n'existe donc pas quand on fait le comptage !), soit :

$$2s = 2\sqrt{T_F t_F}$$

avec : T_F taux du comptage pour le fond.

et t_F temps de comptage.

s nombre de coups, pour obtenir l'écart-type correspondant au taux de comptage

On forme :

$$2s(T_F) = \frac{2\sqrt{T_F t_F}}{t_F} = 2\sqrt{\frac{T_F}{t_F}}$$

Comme il faut faire en principe deux déterminations (pic et fond continu) et que les écart-types sont les mêmes, on a :

$$LD = \sqrt{\left(\frac{2}{m} \sqrt{\frac{T_F}{t_F}}\right)^2 + \left(\frac{2}{m} \sqrt{\frac{T_F}{t_F}}\right)^2} = \left(\frac{2}{m} \sqrt{\frac{T_F}{t_F}}\right) * \sqrt{2} \approx \frac{3}{m} \sqrt{\frac{T_F}{t_F}}$$

Il suffit donc de connaître la sensibilité pour le pic considéré et de faire un comptage sur le fond où se trouve le pic, pour déterminer la limite de détection.

On prendra en général le seuil de mesurage égal à deux fois cette limite de détection.

On peut définir une autre limite de détection comme la plus petite différence de concentration mesurable quand les concentrations ne sont pas nulles (limite de détection différentielle). On peut la calculer de la façon suivante :

On définit $C_2 = C_1(1 + \varepsilon)$ $\varepsilon > 0$

C_1 est la concentration du départ et ε l'augmentation relative de concentration qui va mener à C_2 .

$$\varepsilon = \frac{C_2 - C_1}{C_1} = \frac{S C_1}{C_1}$$

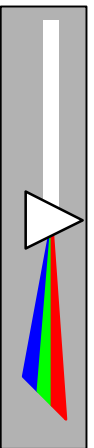
On peut s'imposer par exemple que la différence de comptage soit égale à 4 écart-types (au lieu de $2\sqrt{2}$ dans le cas précédent).

$$N_2 - N_1 = 4s_1$$

de plus : $C_1 = m T_1$

il vient : $N_2 = (T_0 + C_1/m)t$

$$N_1 = (T_0 + C_1(1 + \varepsilon)/m)t$$



d'où :

$$N_2 - N_1 = 4s_1 = 4\sqrt{N_1} = 4\sqrt{T_1 t}$$

Calcul des erreurs de comptage pour des pics quelconques

On se rappelle que $s = \frac{100}{\sqrt{N}} = \frac{100}{\sqrt{Tt}}$ (relatif)

Pour un appareil séquentiel, il faut compter d'abord le pic puis le fond et

$$s(T_p - T_f) = \frac{100}{\sqrt{t}} \frac{1}{\sqrt{T_p} - \sqrt{T_f}}$$

Le partage du temps de comptage entre pic et fond étant tel que :

$$\frac{t_p}{t_f} = \sqrt{\frac{T_p}{T_f}} \quad t_p + t_f = t_{\text{total}}$$

On peut négliger le comptage du fond dès que $T_p \geq 10 T_f$. Pour les analyseurs à dispersion d'énergie, le comptage est simultané et on compte les aires sur un certain nombre de canaux d'énergie.

$$P = N_{\text{total}} - F$$

P est le nombre de coups sur le pic et F le nombre de coups sur le fond

$$S_P = \sqrt{S_{N_{\text{total}}}^2 + S_F^2} = \sqrt{N_t + S_F^2}$$

en relatif : $100 \frac{S_P}{P} = \frac{100\sqrt{N_t + S_F^2}}{P}$

Sous le pic, on utilise C_P canaux et pour estimer le fond, on utilise C_F canaux. Le fond sous le pic est donc estimé par :

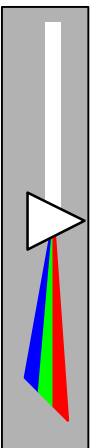
$$N_F = \frac{F}{C_P} C_F$$

et :

$$S_F = \frac{C_P}{C_F} \sqrt{N_F}$$

$$100 \frac{S_P}{P} = \frac{100\sqrt{N_t + \frac{C_P}{C_F} N_F}}{P} = \frac{100\sqrt{N_F + F}}{P} = \frac{100\sqrt{P + 2F}}{P}$$

donc l'incertitude relative sur l'intensité nette du pic vaut: $\frac{100\sqrt{P + 2F}}{P}$



1.2. Mise en œuvre

1.2.1. Domaines d'application

Grâce à une préparation d'échantillons relativement simple, la fluorescence X est aujourd'hui utilisée dans des applications très diverses.

Il y a seulement quelques restrictions : La fluorescence X n'est pas applicable pour déterminer les éléments en-dessous du bore ($Z=5$) et en-dessus de l'uranium ($Z=92$). Pour les éléments légers, les énergies de liaison sont très faibles, ce qui entraîne des longueurs d'onde des raies caractéristiques très grandes.

Les limites de détection ne dépendent pas seulement du numéro atomique de l'élément recherché mais aussi de la substance examinée et de la matrice dans laquelle elle se trouve.

Le rendement de fluorescence, qui est exprimé par le rapport entre le nombre de photons X émis et le nombre de photons absorbés, croît avec le numéro atomique de l'élément à déterminer.

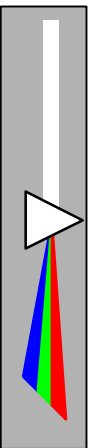
A l'origine, la fluorescence X a été conçue pour l'analyse dans l'industrie chimique mais aujourd'hui on applique cette méthode dans des domaines très divers comme la médecine, la biologie, l'industrie du pétrole et du charbon, l'industrie du ciment et l'analyse des roches. On l'utilise dans la production de l'acier et pour l'analyse des métaux lourds.

Dans la plupart des applications, il n'est pas nécessaire de séparer chimiquement les substances à analyser, vu que les spectres des éléments sont facilement différenciables. C'est pour cela qu'on utilise la fluorescence X pour analyser les mélanges qui sont difficilement séparables. Les substances sont soit analysées directement, soit pulvérisées ou dissoutes.

Dans l'industrie de l'acier et du fer, la fluorescence X est souvent utilisée pour déterminer la composition des produits. La précision est dans la plupart des cas aussi bonne que dans les méthodes chimiques, mais la fluorescence X est beaucoup moins chère et exige moins de temps. Pour l'analyse, l'échantillon peut être pulvérisé, broyé et pressé en *pellets*.

Il faut aussi être conscient de la possibilité d'un enrichissement local des composants qui peut se produire pendant la phase de solidification des fontes. On trouve en plus assez souvent des interactions entre les composants, il s'agit d'un inconvénient qui mène à des systèmes linéaires d'équations à résoudre. On peut supprimer les effets interéléments en dissolvant la substance dans un solvant fort comme le borax.

La fluorescence X est aussi bien utilisée pour l'analyse rapide des alliages contenant entre autre le nickel, le cuivre et l'étain. Les résultats sont plus précis si on enlève des



éléments non désirés avant l'analyse, mais même sans préparation préalable, on peut souvent obtenir une précision satisfaisante.

Dans l'industrie des métaux légers, la fluorescence est souvent utilisée pour la détermination des substances contaminantes dans des produits ultrapurs. Dans ce cas, les limites de détection se situent, de 1 à 100 ppm. Mais on peut aussi se servir de cette méthode pour le contrôle continu de la production en déterminant les concentrations des constituants majeurs.

La détermination de l'épaisseur des films très fins est aussi une application de la fluorescence X. On détermine l'épaisseur des films de Ni- Fe, de titane, d'argent, de vanadium, de cadmium et de cuivre. Les épaisseurs déterminables peuvent descendre jusqu'à 100 Å.

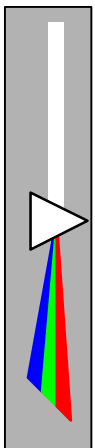
L'industrie du ciment se sert de la fluorescence X pour l'analyse quantitative de ses produits. Les éléments Mg, Al, Si, Ca et Fe peuvent être facilement déterminés dans des poudres tandis que les éléments plus légers comme Na et Al doivent être dissous. Cependant avec la dissolution, la précision de l'analyse s'accroît considérablement pour les éléments „lourds“. Un domaine particulièrement performant est l'analyse des éléments traces dans des roches parce qu'ici les intensités de fluorescence sont directement proportionnelles à la concentration. Les limites de détection dans cette application sont entre 1 et 20 ppm.

La détection des éléments traces est aussi une application majeure dans les industries du pétrole et du charbon. Les limites de détection directe sont de 1 à 2 ppm. En-dessous de cette limite, les échantillons doivent être réduits en cendre avec de l'acide sulfurique, de l'acide benzosulfonique et de l'acide xylosulfonique. La détermination de la composition est faite directement dans la cendre.

Il est aussi important de connaître les concentrations exactes de Ni, de Va et de Fe dans la matière primaire si on veut faire un raffinage catalytique de pétrole parce que ces métaux lourds polluent le catalyseur. On peut aussi tester la qualité d'un catalyseur en mesurant sa teneur en Platine.

Dans l'industrie chimique, l'application principale est la détermination des teneurs en éléments traces lourds comme Pb, As, Cu, Ni, Hg et Se qui sont nocifs ou Ti, Mn, Co, Zn, Sb, Cl et Al qui polluent la production de plastique.

En médecine, la fluorescence est utilisée en raison d'une plus grande rapidité et d'une meilleure précision par rapport aux autres méthodes d'analyse. Pour déterminer par exemple les teneurs en Ca, K, P, Cl et S dans le sérum du sang et dans les liquides des cellules, il suffit de sécher quelques gouttes de liquide sur un papier filtre pour pouvoir l'analyser.



On détermine la teneur en hémoglobine en analysant le fer qu'il contient. On peut faire des tests toxicologiques en analysant la teneur en Br en sérum et en urine ou en examinant la teneur des éléments lourds tels que Fe, Zn, Cu et Sr dans les cendres d'os, de sérum ou de tissu.

La teneur en éléments lourds est aussi bien déterminée pour les plantes que pour l'agro-alimentaire et l'air.

1.2.2. Généralités technologiques

1.2.3. Séparation des rayonnements

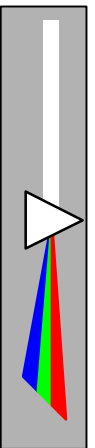
(source: *Quantitative ray spectrometry* p.106)

Le principe de séparation des longueurs d'onde est celui du cristal analyseur basé sur la **loi de Bragg**.

Il existe deux types de systèmes de tris des photons : le tri séquentiel et le tri en chaîne simultanée.

Dans les spectromètres séquentiels, l'étendue entière des longueurs d'onde est couverte en ajustant l'angle de diffraction sur le cristal analyseur. Bien que les différents types de cristaux peuvent être interchangés pour couvrir l'étendue de 0.2 à 20 Å, ils utilisent tous le même goniomètre pour sélectionner l'angle de diffraction. On ne peut donc analyser qu'une seule longueur d'onde à la fois. Si plusieurs doivent être traitées, il faut le faire séquentiellement.

Le spectromètre à chaîne simultanée est plus efficace lorsqu'une suite d'éléments prédéterminée doit être mesurée de façon répétitive sur une base donnée et une période temporelle. En général 7 à 28 canaux fixes sont placés autour du spécimen. Chaque canal contient le cristal approprié à l'angle pour la longueur d'onde mesurée. Même si la plupart des canaux seront placés sur les lignes caractéristiques correspondant aux éléments intéressants, quelques uns seront réglés pour analyser le fond. Ces spectromètres ont une faible étendue d'ajustement. Parce que les données peuvent être acquises pour tous les éléments intéressants simultanément, le sacrifice en flexibilité est compensé par des temps de mesure plus courts.



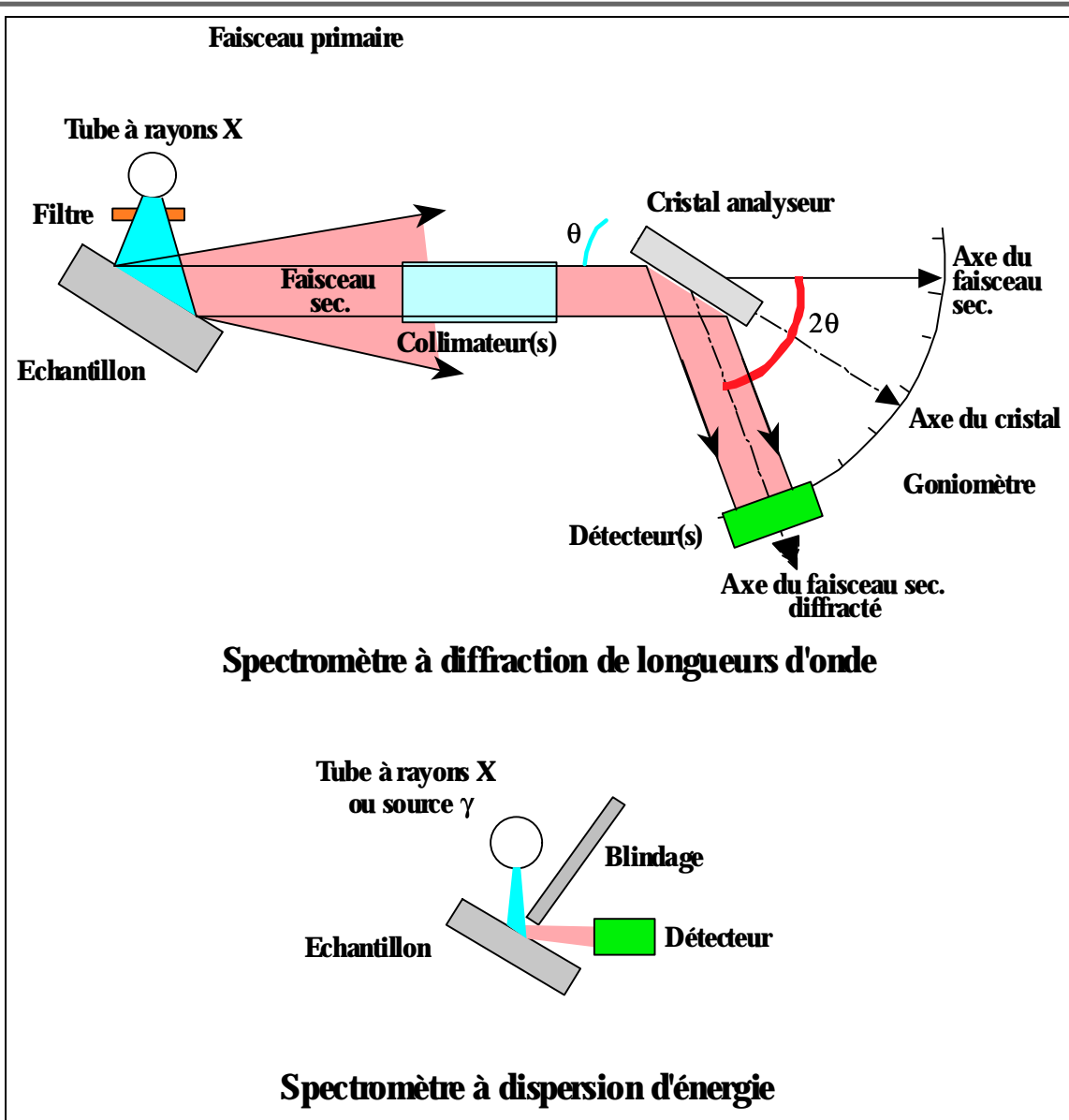


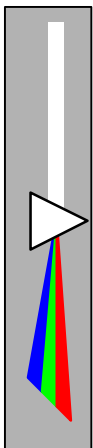
Figure 21 : types de spectromètres

Détection

1.2.3.1. Spectromètre de dispersion d'Énergie

Un spectromètre de dispersion d'énergie utilise les caractéristiques de proportionnalité d'un détecteur convenable pour produire une distribution de vibrations de tension proportionnelle au spectre d'énergie des photons de l'échantillon. En ordre croissant de résolution d'énergie, on a les détecteurs suivants:

- Détecteur Na I (Ti)
- Compteur proportionnel
- Détecteur Si (Li)

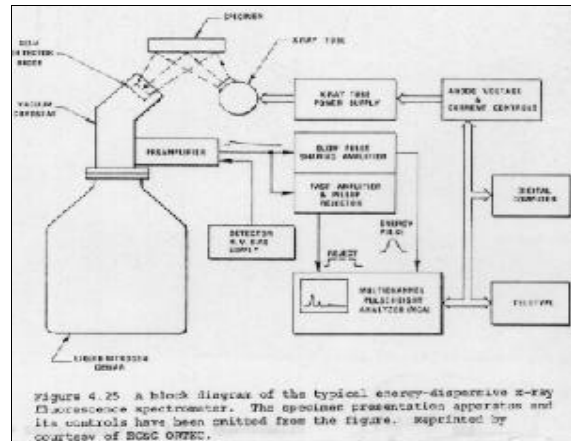


- Détecteur Ge (Li)

On peut trouver une grande variété de spectromètres de dispersion d'énergie, des unités portables pour analyser un seul élément jusqu'aux plus sophistiqués et performants systèmes de dispersion d'énergie de Si (Li) qui donnent une grande flexibilité d'analyse, avec lesquels il est possible d'analyser du Sodium jusqu'à l'Uranium.

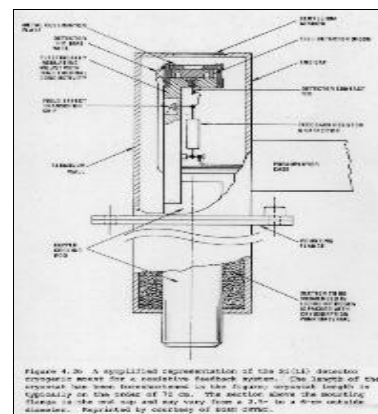
Le détecteur Na I (Ti) et le compteur proportionnel sont souvent utilisés dans les unités portables capables de détecter un seul élément, ils sont combinés avec une technique de filtre équilibré pour compenser leur pauvre résolution énergétique. Par contre, les détecteurs Si (Li) et Ge (Li) ont tous les deux un niveau suffisant de résolution d'énergie pour résoudre les raies $K\alpha$ des éléments adjacents pour des nombres atomiques supérieurs à 10. Le détecteur Si (Li) est optimum pour l'intervalle 1 KeV jusqu'au 40 KeV, alors que le détecteur Ge (Li) a pour intervalle optimum 6 KeV jusqu'à 200 KeV.

Diagramme du Spectromètre de dispersion d'énergie de fluorescence de rayons X. Dans ce cas il est équipé d'un détecteur Si (Li)



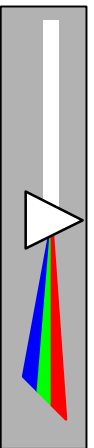
La diode Si (Li) est l'équivalent à l'état solide de la chambre d'ionisation; le fonctionnement du compteur est proportionnel au flux de gaz. Quand le photon du rayon X est arrêté dans la diode détectrice, un nuage d'ionisation est généré sous la forme de paires de trous d'électrons. Le nombre de ces trous est proportionnel à l'énergie du photon détecté. Cette charge est enlevée de la diode par la haute tension appliquée entre ses bornes. Le préamplificateur est responsable de l'accumulation de charge dans un condensateur "feed-back" pour produire ensuite une vibration de sortie. Le voltage est donc proportionnel à l'énergie du photon de rayon-X original. Pour minimiser le bruit de sortie, le détecteur Si (Li) est dans une chambre où on a fait le vide et où la température de travail est celle de l'ébullition

Représentation du détecteur Si (Li) avec la chambre à vide immergée dans un bain d'azote liquide.



de l'azote liquide, soit 77 K. Les rayons X entrent dans la chambre à vide à travers une vitre de Béryllium (7,6-13 micro mètre).

Les deux fonctions principales de l'amplificateur sont d'amplifier et de filtrer le signal de sortie du préamplificateur, ainsi on peut bien mesurer la vibration de sortie avec un ratio signal/bruit plus élevé puisque qu'on a coupé les hautes et les basses fréquences.



Après, on fait une conversion A/D où on a en sortie le nombre de fois où la vibration d'une hauteur donnée a été détectée, ce processus est fait par un appareil convertisseur appelé *multichannel analyzer*, chaque *channel* est associé en mémoire à un intervalle d'énergie particulier. L'axe des X représente les valeurs moyennes d'énergie de chaque intervalle et l'axe des Y le nombre de photons qu'on a compté dans chaque intervalle, appelé aussi *counts*.

Diode détectrice Si (Li)

La diode détectrice est composée d'une section cylindrique d'une seule vitre de Si type P, le volume varie en fonction de la future application du détecteur. Si on veut une bonne résolution

d'énergie pour les bas niveaux d'énergie, on utilisera un détecteur de petit diamètre et, pour des énergies supérieures à 20 KeV, on utilisera un détecteur avec un diamètre plus grand (4-16 mm). Pour augmenter la résistance électrique, la vitre contient du lithium. On a deux couches mortes *deadlayer* où la résistivité électrique est trop petite pour permettre des paires de trous d'électrons. La détection des photons qui interagissent avec les couches mortes sera alors mauvaise voire inexistante.

Le nombre moyen de paires de trous d'électrons est proportionnel à l'énergie du photon des rayons X. Le temps de charge est plutôt petit (25-100 ns), et est fonction du voltage, de l'épaisseur et de la position du photon qui interagit avec le détecteur. Les problèmes, dus aux zones limites entre régions, sont réglés par l'utilisation d'un collimateur.

Diode détectrice Si (Li)

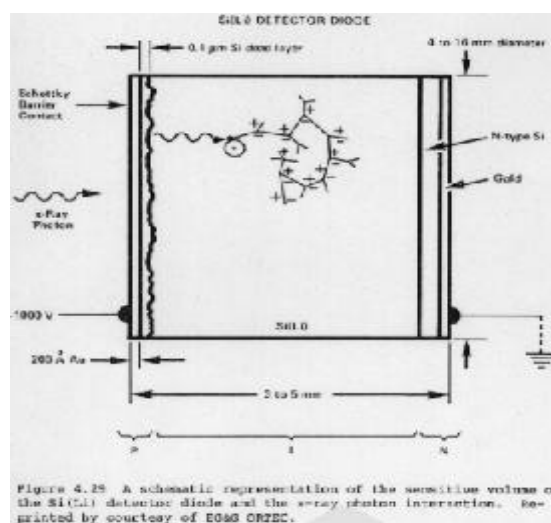


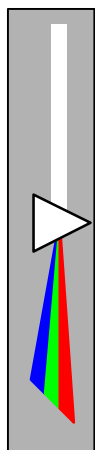
Figure 4.25 A schematic representation of the sensitive volume of the Si(Li) detector diode and the alpha-ray photon interaction. Reprinted by courtesy of EG&G ORTEC.

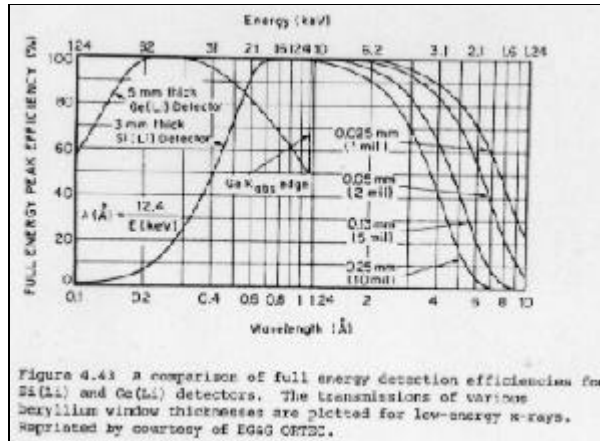
Détecteur Ge (Li)

Pour l'intervalle d'énergie 1-40 KeV, le détecteur Si (Li) est le meilleur car le faible nombre atomique du Si minimise l'absorption des rayons-X de basse énergie dans la couche morte. Mais lorsqu'on doit mesurer des éléments lourds, le détecteur de Germanium devient le plus performant. Tandis que dans l'intervalle 30-140 KeV, l'efficacité du détecteur Ge (Li) est plus élevée que celle du Si(Li).

Au dessous de 40 KeV, le détecteur de Ge n'est plus la bonne alternative car d'une part ses maxima d'échappement *scapa peaks* compliquent le spectre énergétique et d'autre part son nombre atomique plus lourd ne laisse pas passer les rayons X de bas niveau d'énergie.

Hormis le fait qu'à température ambiante, le lithium a une mobilité trop grande, ce détecteur est identique à Si(Li). Cela a été amélioré avec les détecteurs de Ge pur.





Graphe de Comparaison Si(Li)/Ge(Li)

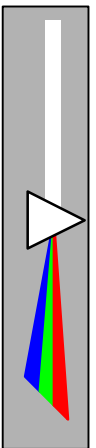
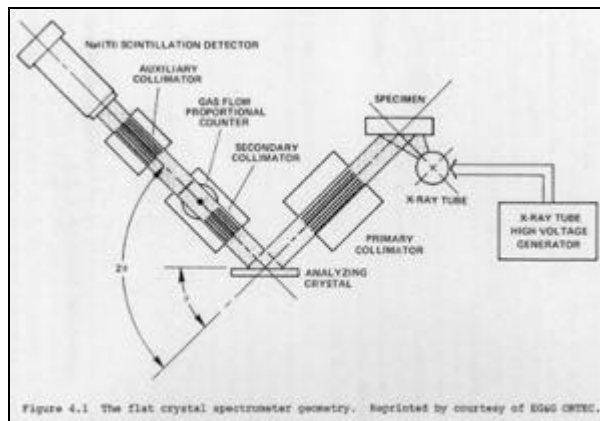
1.2.3.2. Les spectromètres à dispersion de longueurs d'onde

De tels spectromètres utilisent la propriété diffractante d'un seul cristal pour séparer ou disperser la raie polychromatique de radiation du spécimen. Un spectromètre à fluorescence X de ce type peut être construit autour d'un seul spectromètre séquentiel ou être du type *canaux multiples simultanés*.

Pour le spectromètre séquentiel, la gamme entière des longueurs d'onde est couverte en ajustant l'angle de diffraction du cristal. Bien que plusieurs types de cristaux puissent être interchangeables pour couvrir efficacement la bande 0.2 - 20 Å, ils utilisent tous le même goniomètre pour sélectionner l'angle de diffraction. En d'autres termes, une seule longueur d'onde peut être analysée à la fois. Ces spectromètres sont flexibles et peuvent servir à de nombreux types d'analyses.

Les spectromètres à canaux multiples simultanés sont efficaces pour mesurer plusieurs fois une suite prédéterminée d'éléments. 7 à 28 canaux sont habituellement disposés autour du spécimen. Le sacrifice de la flexibilité conduit à des temps de mesure plus courts, ce qui est utile dans la perspective de l'analyse dans un laps de temps réduit d'un grand nombre de spécimens.

Description du spectromètre



Le **tube à rayons X** est étroitement couplé au spécimen et illumine une grande surface de ce dernier.

Le **collimateur primaire** sélectionne les rayons émis par le spécimen qui vont être autorisés à frapper le cristal. Le collimateur est formé d'une série de fines plaques parallèles de nombre atomique élevé qui limitent la divergence des rayons atteignant le cristal. Pour des longueurs d'onde qui satisfont à la loi de Bragg, les rayons X sont diffractés de $2q$ du cristal vers les détecteurs.

Un **collimateur secondaire** à l'entrée du compteur restreint à nouveau la divergence des rayons qui proviennent du cristal. Un collimateur auxiliaire a la même fonction devant le détecteur à scintillation NaI(Tl).

Le sélectionneur ou disperseur de longueur d'ondes est le **cristal**.

Dans certains spectromètres, on peut sélectionner soit le **compteur proportionnel au flux gazeux**, soit le **détecteur à scintillation** pour détecter les rayons X diffractés. Tandis que pour d'autres spectromètres, les deux détecteurs opèrent simultanément.

Tous deux convertissent chaque photon X détecté en une impulsion électrique de magnitude proportionnelle à l'énergie du photon.

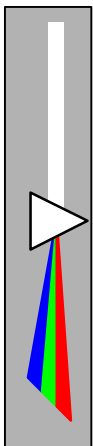
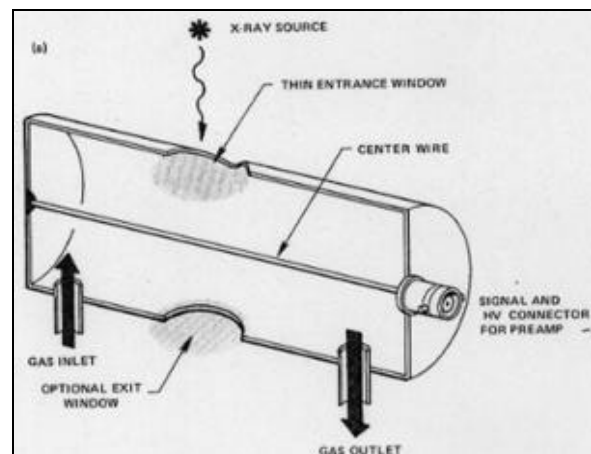
Le détecteur à scintillation NaI(Tl)

Un cristal unique de iodure de sodium dopé avec une faible concentration de thallium est optiquement couplé à un tube photomultiplicateur. La fenêtre de béryllium, épaisse de 0.127 mm, offre une entrée aux rayons X opaque à la lumière. Sous cette fenêtre, une feuille d'aluminium sert de réflecteur. Lorsqu'un photon X percute le cristal, il interagit d'abord par effet photoélectrique pour déposer son énergie sous forme d'ionisation. La formation d'états excités

dans le cristal en résulte. Comme ces états diminuent, une **scintillation** (ou flash de lumière) est alors émise. L'intensité de la scintillation est proportionnelle à l'énergie des rayons X.

Comme cette lumière arrive sur la photocathode, elle provoque l'émission de photoélectrons dont le nombre est proportionnel à l'intensité de la lumière. Une série de dynodes de tensions croissantes est disposée entre la photocathode et l'anode du tube. Chaque électron émis par la photocathode est attiré par la première dynode et expulse plusieurs électrons. Le courant qui atteint finalement l'anode est ainsi une

La composition du détecteur



réplique du courant initial, amplifiée d'un facteur 10^5 à 10^8 , c'est-à-dire proportionnel à l'énergie des rayons X.

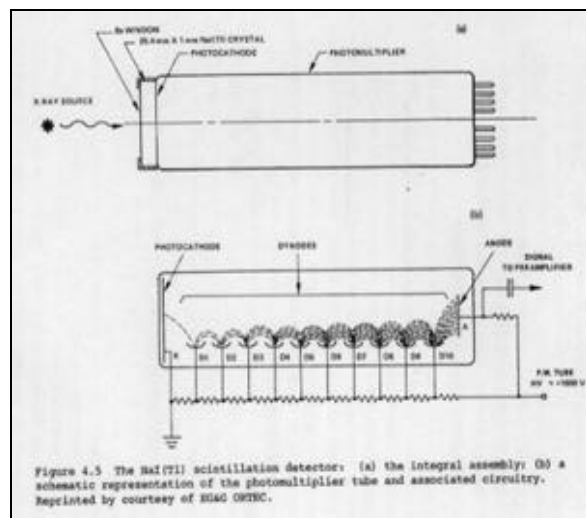
Cependant le détecteur NaI(Tl) souffre d'une mauvaise résolution énergétique due à l'inefficacité des différents processus qui convertissent l'énergie des rayons X en signal électrique. C'est pourquoi il ne s'avère utile que pour des faibles longueurs d'onde.

Le compteur proportionnel aux flux gazeux

La figure ci-dessus montre un cylindre muni d'un fin fil central coaxial. Alors que le cylindre est relié à la terre, le fil métallique est soumis à une haute tension de l'ordre de 1000 à 3000V.

Une atmosphère gazeuse contrôlée est maintenue à l'intérieur du détecteur grâce à des tubes d'entrée et de sortie. Un flux constant de gaz est nécessaire pour les compteurs proportionnels munis de fenêtres d'entrée très fines, car celles-ci ne sont jamais totalement hermétiques.

Un rayon X d'énergie E pénètre dans le détecteur à travers la fenêtre et interagit avec le gaz intérieur par effet photoélectrique pour produire un nuage d'ionisation. La tension appliquée tend à attirer les électrons vers le fil central et les ions vers les parois du cylindre, et est telle que le nombre de paires ion-électron collectées est indépendant de la tension du détecteur. L'accélération des électrons provoque leur collision avec de nouveaux atomes, menant à une nouvelle ionisation. L'amplitude du signal résultant est toujours proportionnelle à l'énergie des rayons X incidents.

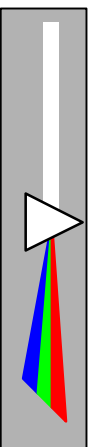


1.2.3.3. Le spectromètre à cristal de Bragg

Ce spectromètre peut être composé d'un cristal plat, incurvé (Johann), incurvé et poli (Johannson), ou logarithmiquement incurvé.

Les spectromètres à cristal plat utilisent des collimateurs à plaques parallèles entre la source et le cristal (collimateur primaire) et entre le cristal et le détecteur (collimateur secondaire). Les spectromètres à cristal incurvé utilisent des fentes disposées sur foyer de spectromètre, à nouveau entre source et cristal (fente source) et entre cristal et détecteur (fente détecteur).

La dispersion angulaire est inversement proportionnelle à l'espacement interplanaire $2d$ du cristal. L'angle de diffraction maximal pour la plupart des spectromètres à cristal est environ 75° . On montre que pour couvrir la gamme de longueurs d'onde comprise entre 0.2 et 20 Å, un cristal d'au moins 22 Å serait nécessaire; mais celui-ci aurait une mauvaise dispersion angulaire pour les longueurs d'ondes les plus courtes. C'est pourquoi on utilise



généralement plusieurs cristaux facilement interchangeables qui permettront de couvrir les différentes parties de la gamme.

1.2.4. Conduite d'une analyse

1.2.4.1. La préparation de l'échantillon pour la fluorescence X

Les méthodes de préparation de l'échantillon sont presque aussi diverses que les applications elles-mêmes.

On trouve quand même des procédures qui se répètent chaque fois. Dans chaque domaine d'application, on a des problèmes très particuliers, qui sont résolus par des préparations aussi particulières. On ne peut donc pas donner de recettes vraiment standards.

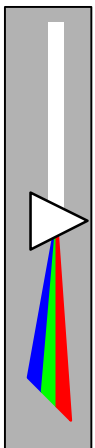
Une application fréquente est l'analyse dans l'industrie des céramiques. On va regarder la procédure dans ce cas. Elle est représentative pour un nombre considérable d'applications et montre les étapes de préparation les plus fréquentes.

La **taille de particule** de l'échantillon, qui est soit une matière primaire quelconque, soit un produit, **doit d'abord être réduite**. On le broie avec des appareils différents pour obtenir une poudre de plus en plus fine. Pour cela, il faut utiliser un matériel très dur pour limiter les contaminations par frottements. Le plus souvent on utilise le carbure de tungstène.

L'étape suivante de la préparation consiste à **sécher** l'échantillon. Dans la plupart des cas on le met à 110°C pendant 4h. Après le chauffage on place l'échantillon dans un dessiccateur pour le refroidir.

Avec la substance préparée comme cela, on peut commencer avec la première analyse : **la perte de masse par chauffage**. On chauffe l'échantillon à une température de 1025°C où on l'y maintient pendant 30 min. On mesure ensuite la perte en masse qui donne des informations importantes sur l'échantillon. Il est évident qu'on doit déjà avoir des informations relativement concrètes sur les éléments dans l'échantillon et ses réactions entre eux. Plus la complexité de la substance à analyser augmente plus l'information atteignable par ce type d'analyse diminue. Après cette première analyse on **décompose les échantillons par fusion**.

Cela est nécessaire parce que la taille de particule intervient dans l'analyse et donc même des échantillons identiques pourront donner des résultats différents s'ils ne sont pas dissous. La taille de particule après dissolution est presque atomique, la structure de minéralogie est détruite complètement et ne peut plus fausser les résultats obtenus. Si on utilise des éléments légers comme solvants on diminue considérablement les effets inter-élémentaires sans diminuer la sensibilité. Si un laboratoire est sûr que la substance obtenue

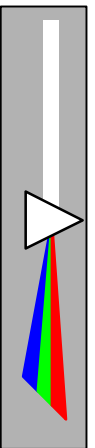


ne contient pas de sodium, il est possible d'utiliser le borax comme solvant à la place du lithium qui est beaucoup plus coûteux.

Pour une analyse précise on doit préparer une dissolution équivalente à celle des oxydes dans des standards.

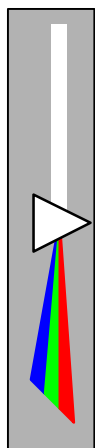
L'échantillon est maintenant prêt à l'analyse. Les aspects de choix des appareils pour des applications particulières sera traité dans le paragraphe *Offre Commerciale*.

Le **calibrage** dans la fluorescence X se fait comme pour toutes les méthodes physiques d'analyse chimique. On établit la réponse de l'appareil à un échantillon de composition connue. Pour cela on utilise dans la plupart des cas des *standards*. Après le calibrage, l'échantillon peut finalement être présenté à l'appareil.



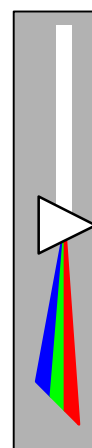
1.3. Offre commerciale**Si(Li) Probe de Metorex**

Désignation	Appareil portatif d'analyse par fluorescence X
Gamme des éléments	Potassium à Uranium (Z=19-92)
Nombre d'éléments mesurés	Jusqu'à 25
Gamme des concentrations	De ppm à 100 %
Aspect des échantillons	Solides, liquides, poudres, granulés, pellicules papier filtres...
Echantillonnage	l'appareil peut mesurer directement sur l'échantillon en place sur le terrain ou en laboratoire grâce à des coupelles spéciales pour les rayons X
Excitation par rayons X	Les sources couplées sont soit Cd 109 et Am 241 soit Fe 55 et Cd 109
Détection des rayons X	Zone active de 30 mm ² en composé spécial à base de Silicium associé à un dérivé de Lithium
Traitement des données	Il faut coupler un des analyseurs X-Met ou Haz-Met
Logiciel	ACES Software (Automates Contaminant Evaluation Software)
Environnement de travail	tous environnements : sur site aussi bien qu'en laboratoire avec la coque extérieure amovible à rajouter pour l'utilisation en laboratoire
Puissance requise	Pile de puissance non précisée
Dimensions et poids	longueur : 20 cm largeur : 10cm hauteur : 25cm poids : 5 kg
Autres caractéristiques	8 heures d'autonomie de fonctionnement résolution: 170 eV pour la raie Mn K α



Lab-X³⁰⁰⁰ par Oxford

Désignation	Fluorescence-X de paillasse pour contrôle qualité
Gamme des éléments	De l'aluminium à l'uranium
Nombre d'éléments mesurés	jusqu'à 6 simultanément spécification jusqu'à 10 segments
Gamme des concentrations	ppm à 100%
Aspect des échantillons	solides, liquides, poudres, pâtes, granulés, pellicules, papiers-filtres...
Taille des échantillons	liquides et poudres: 20 ml solides: 26 à 40 mm de diamètre
Echantillonnage	- portes échantillons: cuves uniques avec poches internes à jeter. - chargement sur plateau motorisé automatique.
Excitation par rayons X	-tube à rayons X de 8kV ou 25kV programmable dès 4kV et 5mca - anode standard Pd. en option:Rh, Cr, Ti.
Détection des rayons X	compteur proportionnel scellé à gaz et hermétique
Traitement des données canaux. graphiques.	- microprocesseur incorporé et analyseur multi- - affichage: 40 colonnes, 2 lignes - imprimante: 40 colonnes, 2 couleurs, possibilités
Interface externe	prise RS232 non engagé
Logiciel	progiciel de Logiciel Analytique ASP3000 incorporé option: étalonnages pré-programmée Oxford
Environnement de travail	normal
Puissance requise	100, 120, 220, 240V, c.a.,50/60Hz
Dimensions et poids	largeur: 457mm profondeur: 575mm hauteur: 200 mm poids: 16kg

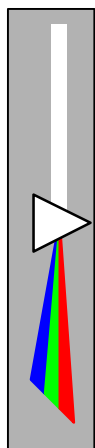


ED²⁰⁰⁰

mesurés

Techniques spectrométriques

Désignation	FXDE de haute performance
Gamme des éléments	Du sodium 11 à l'uranium 92
Nombre d'éléments	jusqu'à 80 qualitativement jusqu'à 50 quantitativement
Gamme des concentrations	ppm à 100%
Aspect des échantillons	solides, liquides, poudres, granulés, pellicules, papier filtres...
Taille des échantillons	0.2 à 250 mm de diamètre
Echantillonnage	Chambre d'échantillonnage de 250 mm de diamètre x 90 mm avec un passeur d'échantillon automatique de 16 positions. en option: - sous hélium/vide - passeur de 8 positions avec système de rotation de l'échantillon sur lui-même.
Excitation par rayons X l'application	- tube à rayons X programmable 4-50kV, 1-1000 μ A - anode standard Ag, mais choix en fonction de
Détection des rayons X coups/s	détecteur Pentafet et processeur d'impulsions XP2 résolution garantie < 150eV pou entrée de 10000
Traitement des données disque dur de	micro-ordinateur compatible IBM 486DX, 33 MHz, 120 Mo incluant écran couleur 14 ''SGVA imprimante à jet d'encre associée.
Interface externe	port externe RS232
Logiciel	logiciel propre à Oxford XpertEase Windows TM permet l'analyse qualitative, semi-quantitative et quantitative
Environnement de travail	température: 5 à 35°C humidité: 20 à 80 % relative
Puissance requise	220-250V AC, 50/60 Hz, 10A
Dimensions et poids	largeur: 550mm profondeur: 820mm hauteur: 865mm poids: 135kg Il faut ajouter à ceci le poids et la taille du PC et de l'imprimante



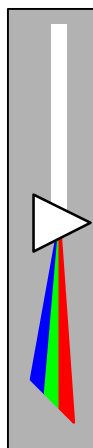
OXFORD QX

Désignation	Analyseur par fluorescence X pour un contrôle de qualité industriel alliant vitesse de mesure et haute précision
Gamme des éléments	Na à U Un canal variable peut être réglé pour mesurer n'importe quel élément de K à Mo (spectre K) ou de Sn à U (spectre L)
Nombre d'éléments mesurés	jusqu'à 10
Aspect des échantillons	solides, granulés, liquides
Taille des échantillons	solides : diam mini : 30 mm diam maxi : 41 mm haut maxi : 40 mm liquides: volume maxi : 20 ml
Echantillonnage avec	en option : passeur automatique de 72 échantillons téléchargement Pour l'analyse de liquides, une option d'échantillonnage sous atmosphère d'hélium existe
Excitation par rayons X	tube 200 W, 50 kW à la fenêtre frontale
Détection des rayons X	cibles standard: Rh, Cr ou autres en options
Traitement des données	ordinateur individuel séparé IBM PS/2 modèle 30/286, écran couleur et imprimante matricielle IBM série II L'ordinateur assure en même temps l'optimisation des paramètres de fonctionnement de l'appareil analyse quantitative avec possibilité de fixer des seuils de tolérance au-dessus desquels un signal d'avertissement se déclenche avec le résultat
Logiciel	original et conçu spécifiquement pour l'Oxford QX, le logiciel est divisé en deux parties une pour l'étalonnage et une pour le fonctionnement de routine
Environnement de travail	Température de 15° à 30 °
Puissance requise	Sélection de 40 ou 50 kV. Intensité commandée par microprocesseur. Puissance maximale : 200 W.
Dimensions et poids	Longueur : 750 mm Profondeur : 1000 mm Hauteur : 1020 mm Poids environ 160 kg
Autres caractéristiques	très grande rapidité (résultat obtenu en moins de 50 sec). Facilité d'utilisation en fonctionnement courant



Metalurgist-XR de TN spectrace

Désignation	appareil portatif facile d'utilisation servant à mesurer la composition d'alliages métalliques
Gamme des éléments	21 métaux participant couramment à la formation d'alliages
Nombre d'éléments mesurés	identification possibles de 225 alliages et possibilité d'augmenter encore la bibliothèque du système.
Aspect des échantillons	échantillons solides métalliques de toutes formes
Taille des échantillons	échantillons de toutes tailles
Excitation par rayons X	Fe 55 de 45 mCi et Cd 109 de 5 mCi
Détection des rayons X	Détecteur haute résolution HgI ₂
Traitement des données	Un analyseur léger permet de comparer les données à des mesures pré-programmées et de tracer des graphes sur un écran de contrôle(30 colonnes par 8 lignes). Les mesures peuvent aussi être exploitées sur un véritable ordinateur.
Interface externe	RS 232 pour les sorties sur ordinateur ou imprimante
Environnement de travail	0 à 49 °C
Puissance requise	110 ou 220 V, 50 ou 60 Hz
Dimensions et poids	l'ensemble détecteur et analyseur peut être contenu dans une valise cde transport : Longueur : 41 cm Largeur : 37 cm Hauteur : 18 cm Poids : 9.1 kg
Autres caractéristiques	l'analyseur fonctionne sur un batterie rechargeable NiCa le détecteur fonctionne sur une batterie de 3.6 V au Lithium



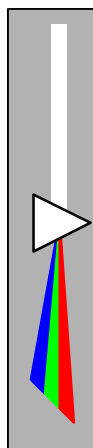
Spectrace Quam X

Désignation	appareil de haute technologie alliant une haute performance à la facilité d'utilisation
Gamme des éléments	Na à U. Pour les éléments les plus légers ($Z < 22$) on peut installer une pompe à vide.
Gamme des concentrations	de ppm à 100%
Aspect des échantillons	solides, poudres, filtrats, filtres fins, liquides
Taille des échantillons	de la taille de particules à des objets de taille importante et de forme irrégulière.
Echantillonnage	il y a plusieurs plateaux d'échantillons utilisables: * 1 seul échantillon emplissant toute la chambre d'analyse * 20 échantillons jusqu'à 32 mm de diamètre * 10 échantillons en rotation sur eux-mêmes jusqu'à 47 mm de diamètre
Excitation par rayons X	Tube de 4 à 50kV ajustable par 1 kV puissance maximale 50 W cible en Rh, fenêtre 125 μ de Be
Détection des rayons X	Système solide de haute résolution (à base de Silicium associé à un dérivé de Lithium)
Traitement des données	en option un 486/66 Processor PC imprimante couplée
Logiciel	le logiciel propre à Spectrace permet de réaliser une analyse quantitative en utilisant au choix différentes méthodes empiriques : linéaires, quadratiques ou des corrections sur l'intensité ou la concentration.
Environnement de travail	température de 0 à 30 ° C humidité relative : 20-80 %
Puissance requise	100, 115, ou 230 V, 50 ou 60 Hz. 1000 W avec le PC 1700 W avec l'option pompe à vide
Dimensions et poids	longueur : 71.9 cm largeur : 55.9 cm hauteur : 40.3 cm poids : 68 kg



Spectrace 9000

Désignation	appareil portatif d'excellente précision permettant de détecter de faibles concentrations et de réduire les interférences liées à la présence de différents éléments.
Gamme des éléments	éléments inorganiques de S à U
Nombre d'éléments mesurés	analyse simultanée de 26 éléments
Gamme des concentrations	à partir du $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Echantillonnage	les mesures se font directement sur le lieu où se trouve l'échantillon étudié (in-situ)
Excitation par rayons X	3 sources différentes: Fe 55, Cd 109, Am 241.
Détection des rayons X	détecteur haute-résolution HgI_2
Traitement des données	analyseur multicanaux(2000 canaux) stock et utilisations des données possibilité d'interface PC Ecran à cristaux liquides affichage : 30 colonnes par 8 lignes
Logiciel	programme de créations d'applications et d'échanges entre l'appareil et un PC
Environnement de travail	0 à 49 °C
Puissance requise	pile au Cd (autonomie de 4 heures) 110ou 220 V, 50 ou 60 Hz
Dimensions et poids	longueur : 21.6 cm largeur : 12.7 cm hauteur : 7.6 cm poids : 6.7 kg avec pile
Autres caractéristiques	lavable et résistant



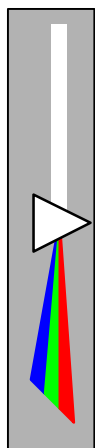
MDX¹⁰⁰⁰

Désignation	appareil d'analyse simple, multiélémentaire et rapide
Gamme des éléments	de F 9 à U 92
Nombre d'éléments mesurés	1 à 8 éléments
Gamme des concentrations	de quelques ppm à fortes concentrations
Aspect des échantillons	solides, poudres, granulés, liquides
Taille des échantillons	36 à 40 mm de diamètre
Echantillonnage	passeur 72 positions
Excitation par rayons X	tube à anode de Rh de 200 W 50 kV , 40 à 50 mA avec possibilité d'autres tubes en options
Détection des rayons X	1 à 8 monochromateurs dédiés aux éléments d'énergie < 2keV à cristaux courbes CPMG 1 canal flexible optionnel
Traitement des données	analyse qualitative, semi-quantitative et quantitative. Méthode des paramètres fondamentaux
Logiciel	XpertEase sous Windows



Si(Li) Probe de Metorex

Désignation	Appareil portatif d'analyse sur solides par fluorescence X
Gamme des éléments	Potassium à Uranium (Z=19-92)
Nombre d'éléments mesurés	Jusqu'à 25
Gamme des concentrations	De ppm à 100 %
Aspect des échantillons	Solides, liquides, poudres, granulés, pellicules papier filtres...
Echantillonnage	l'appareil peut mesurer directement sur l'échantillon en place sur le terrain ou en laboratoire grâce à des coupelles spéciales pour les rayons X
Excitation par rayons X	Les sources couplées sont soit Cd 109 et Am 241 soit Fe 55 et Cd 109
Détection des rayons X	Zone active de 30 mm ² en composé spécial à base de Silicium associé à un dérivé de Lithium
Traitement des données	Il faut coupler un des analyseurs X-Met ou Haz-Met
Logiciel	ACES Software (Automates Contaminant Evaluation Software)
Environnement de travail	tous environnements : sur site aussi bien qu'en laboratoire avec la coque extérieure amovible à rajouter pour l'utilisation en laboratoire
Puissance requise	Pile de puissance non précisée
Dimensions et poids	longueur :20 cm largeur : 10cm hauteur : 25cm poids : 5 kg
Autres caractéristiques	8 heures d'autonomie de fonctionnement résolution: 170 eV pour la raie Mn K α



Lab-X³⁰⁰⁰ par Oxford

Désignation	Fluorescence-X de pailleasse pour contrôle qualité
Gamme des éléments	De l'aluminium à l'uranium
Nombre d'éléments mesurés	jusqu'à 6 simultanément spécification jusqu'à 10 segments
Gamme des concentrations	ppm à 100%
Aspect des échantillons	solides, liquides, poudres, pâtes, granulés, pellicules, papiers-filtres...
Taille des échantillons	liquides et poudres: 20 ml solides: 26 à 40 mm de diamètre
Echantillonnage	- portes échantillons: cuves uniques avec poches internes à jeter. - chargement sur plateau motorisé automatique.
Excitation par rayons X	- tube à rayons X de 8kV ou 25kV programmable dès 4kV et 5mca - anode standard Pd. en option : Rh, Cr, Ti.
Détection des rayons X	compteur proportionnel scellé à gaz et hermétique
Traitement des données canaux. graphiques.	- microprocesseur incorporé et analyseur multi- - affichage: 40 colonnes, 2 lignes - imprimante: 40 colonnes, 2 couleurs, possibilités
Interface externe	prise RS232 non engagé
Logiciel	progiciel de Logiciel Analytique ASP3000 incorporé option: étalonnages pré-programmé Oxford
Environnement de travail	normal
Puissance requise	100, 120, 220, 240V, c.a.,50/60Hz
Dimensions et poids	largeur: 457mm profondeur: 575mm hauteur: 200 mm poids: 16kg

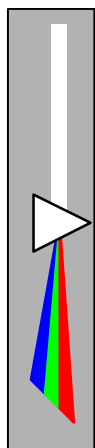


mesurés

Techniques spectrométriques

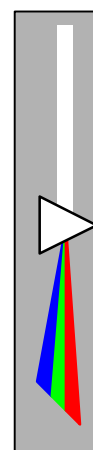
ED²⁰⁰⁰

Désignation	FXDE de haute performance
Gamme des éléments	Du sodium 11 à l'uranium 92
Nombre d'éléments	jusqu'à 80 qualitativement jusqu'à 50 quantitativement
Gamme des concentrations	ppm à 100%
Aspect des échantillons	solides, liquides, poudres, granulés, pellicules, papier filtres...
Taille des échantillons	0.2 à 250 mm de diamètre
Echantillonnage	Chambre d'échantillonnage de 250 mm de diamètre x 90 mm avec un passeur d'échantillon automatique de 16 positions. en option: - sous hélium/vide - passeur de 8 positions avec système de rotation de l'échantillon sur lui-même.
Excitation par rayons X l'application	- tube à rayons X programmable 4-50kV, 1-1000 μ A - anode standard Ag, mais choix en fonction de
Détection des rayons X coups/s	détecteur Pentafet et processeur d'impulsions XP2 résolution garantie < 150eV pou entrée de 10000
Traitement des données disque dur de	micro-ordinateur compatible IBM 486DX, 33 MHz, 120 Mo incluant écran couleur 14 ''SGVA imprimante à jet d'encre associée.
Interface externe	port externe RS232
Logiciel	logiciel propre à Oxford XpertEase Windows TM permet l'analyse qualitative, semi-quantitative et quantitative
Environnement de travail	température: 5 à 35°C humidité: 20 à 80 % relative
Puissance requise	220-250V AC, 50/60 Hz, 10A
Dimensions et poids	largeur: 550mm profondeur: 820mm hauteur: 865mm poids: 135kg Il faut ajouter à ceci le poids et la taille du PC et de l'imprimante



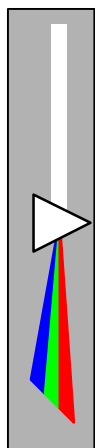
OXFORD QX

Désignation	Analyseur par fluorescence X pour un contrôle de qualité industriel alliant vitesse de mesure et haute précision
Gamme des éléments	Na à U Un canal variable peut être réglé pour mesurer n'importe quel élément de K à Mo (spectre K) ou de Sn à U (spectre L)
Nombre d'éléments mesurés	jusqu'à 10
Aspect des échantillons	solides, granulés, liquides
Taille des échantillons	solides : diam mini : 30 mm diam maxi : 41 mm haut maxi : 40 mm liquides: volume maxi : 20 ml
Echantillonnage avec	en option : passeur automatique de 72 échantillons téléchargement Pour l'analyse de liquides, une option d'échantillonnage sous atmosphère d'hélium existe
Excitation par rayons X	tube 200 W, 50 kW à la fenêtre frontale
Détection des rayons X	cibles standard: Rh, Cr ou autres en options
Traitement des données	ordinateur individuel séparé IBM PS/2 modèle 30/286, écran couleur et imprimante matricielle IBM série II L'ordinateur assure en même temps l'optimisation des paramètres de fonctionnement de l'appareil analyse quantitative avec possibilité de fixer des seuils de tolérance au-dessus desquels un signal d'avertissement se déclenche avec le résultat
Logiciel	original et conçu spécifiquement pour l'Oxford QX, le logiciel est divisé en deux parties une pour l'étalonnage et une pour le fonctionnement de routine
Environnement de travail	Température de 15° à 30 °
Puissance requise	Sélection de 40 ou 50 kV. Intensité commandée par microprocesseur. Puissance maximale : 200 W.
Dimensions et poids	Longueur : 750 mm Profondeur : 1000 mm Hauteur : 1020 mm Poids environ 160 kg
Autres caractéristiques	très grande rapidité (résultat obtenu en moins de 50 sec). Facilité d'utilisation en fonctionnement courant



Metalurgist-XR de TN spectrace

Désignation	appareil portatif facile d'utilisation servant à mesurer la composition d'alliages métalliques
Gamme des éléments	21 métaux participant couramment à la formation d'alliages
Nombre d'éléments mesurés	identification possibles de 225 alliages et possibilité d'augmenter encore la bibliothèque du système.
Aspect des échantillons	échantillons solides métalliques de toutes formes
Taille des échantillons	échantillons de toutes tailles
Excitation par rayons X	Fe 55 de 45 mCi et Cd 109 de 5 mCi
Détection des rayons X	Détecteur haute résolution HgI ₂
Traitement des données	Un analyseur léger permet de comparer les données à des mesures pré-programmées et de tracer des graphes sur un écran de contrôle(30 colonnes par 8 lignes). Les mesures peuvent aussi être exploitées sur un véritable ordinateur.
Interface externe	RS 232 pour les sorties sur ordinateur ou imprimante
Environnement de travail	0 à 49 °C
Puissance requise	110 ou 220 V, 50 ou 60 Hz
Dimensions et poids	l'ensemble détecteur et analyseur peut être contenu dans une valise cde transport : Longueur : 41 cm Largeur : 37 cm Hauteur : 18 cm Poids : 9.1 kg
Autres caractéristiques	l'analyseur fonctionne sur un batterie rechargeable NiCa le détecteur fonctionne sur une batterie de 3.6 V au Lithium



Spectrace Quam X

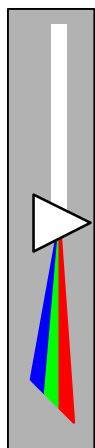
Désignation	appareil de haute technologie alliant une une haute performance à la facilité d'utilisation
Gamme des éléments	Na à U. Pour les éléments les plus légers ($Z < 22$) on peut installer une pompe à vide.
Gamme des concentrations	de ppm à 100%
Aspect des échantillons	solides, poudres, filtrats, filtres fins, liquides
Taille des échantillons	de la taille de particules à des objets de taille importante et de forme irrégulière.
Echantillonnage	il y a plusieurs plateaux d'échantillons utilisables: * 1 seul échantillon emplissant toute la chambre d'analyse * 20 échantillons jusqu'à 32 mm de diamètre * 10 échantillons en rotation sur eux-mêmes jusqu'à 47 mm de diamètre
Excitation par rayons X	Tube de 4 à 50kV ajustable par 1 kV puissance maximale 50 W cible en Rh, fenêtre 125 μ de Be
Détection des rayons X	Système solide de haute résolution (à base de Silicium associé à un dérivé de Lithium)
Traitement des données	en option un 486/66 Processor PC imprimante couplée
Logiciel	le logiciel propre à Spectrace permet de réaliser une analyse quantitative en utilisant au choix différentes méthodes empiriques : linéaires, quadratiques ou des corrections sur l'intensité ou la concentration.
Environnement de travail	température de 0 à 30 ° C humidité relative : 20-80 %
Puissance requise	100, 115, ou 230 V, 50 ou 60 Hz. 1000 W avec le PC 1700 W avec l'option pompe à vide
Dimensions et poids	longueur : 71.9 cm largeur : 55.9 cm hauteur : 40.3 cm poids : 68 kg





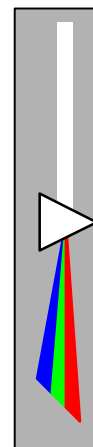
Spectrace 9000

Désignation	appareil portatif d'excellente précision permettant de détecter de faibles concentrations et de réduire les interférences liées à la présence de différents éléments.
Gamme des éléments	éléments inorganiques de S à U
Nombre d'éléments mesurés	analyse simultanée de 26 éléments
Gamme des concentrations	à partir du $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Echantillonnage	les mesures se font directement sur le lieu où se trouve l'échantillon étudié (in-situ)
Excitation par rayons X	3 sources différentes: Fe 55, Cd 109, Am 241.
Détection des rayons X	détecteur haute-résolution HgI_2
Traitement des données	analyseur multicanaux(2000 canaux) stock et utilisations des données possibilité d'interface PC Ecran à cristaux liquides affichage : 30 colonnes par 8 lignes
Logiciel	programme de créations d'applications et d'échanges entre l'appareil et un PC
Environnement de travail	0 à 49 °C
Puissance requise	pile au Cd (autonomie de 4 heures) 110ou 220 V, 50 ou 60 Hz
Dimensions et poids	longueur : 21.6 cm largeur : 12.7 cm hauteur : 7.6 cm poids : 6.7 kg avec pile
Autres caractéristiques	lavable et résistant



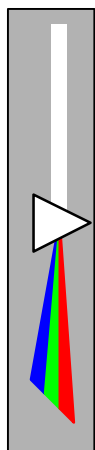
MDX¹⁰⁰⁰

Désignation	appareil d'analyse simple, multiélémentaire et rapide
Gamme des éléments	de F 9 à U 92
Nombre d'éléments mesurés	1 à 8 éléments
Gamme des concentrations	de quelques ppm à fortes concentrations
Aspect des échantillons	solides, poudres, granulés, liquides
Taille des échantillons	36 à 40 mm de diamètre
Echantillonnage	passeur 72 positions
Excitation par rayons X	tube à anode de Rh de 200 W 50 kV , 40 à 50 mA avec possibilité d'autres tubes en options
Détection des rayons X	1 à 8 monochromateurs dédiés aux éléments d'énergie < 2keV à cristaux courbes CPMG 1 canal flexible optionnel
Traitement des données	analyse qualitative, semi-quantitative et quantitative. Méthode des paramètres fondamentaux
Logiciel	XpertEase sous Windows



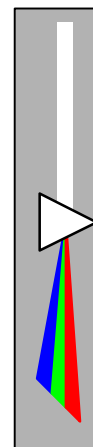
**METOREX 920 XRT-L**

Désignation	Fluorescence X de paillasse pour X-MET™ 920.
Gamme des éléments	De l'aluminium au chlore (avec anode Ti)
Gamme des concentrations	Ppm à 100 %
Aspect des échantillons	Poudres, solides, liquides, pâtes, pellicules, couches, ...
Taille des échantillons	Poudres et liquides : 10 ml Solides : diamètres supérieurs à 41 mm
Excitation par rayons X	- Tube à rayons X de faible puissance - Anode standard Ti. en option : Cu et Mo.
Détection des rayons X	Compteur proportionnel scellé à gaz à haute résolution.
Traitement des données	Micro ordinateur compatible IBM avec processeur 386 SX (minimum) (486 DX recommandé)
Logiciel	Sous MS DOS 3.3 (ou évolutions) logiciel à menu interactif.
Puissance requise	60 watts. 110 ou 220 V AC
Dimensions et poids	395×300×115/150 mm 9,5 kg



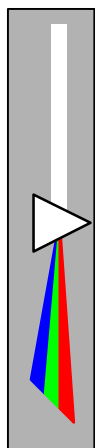
METOREX X-MET 820

Désignation	Spectromètre dispersif en énergie (XRF)
Gamme des éléments	De l'aluminium à l'uranium
Nombre d'éléments mesurés	Plus de 6 simultanément
Aspect des échantillons	Poudres, solides, liquides.
Echantillonnage	Compteur proportionnel combiné avec sources ou tubes
Excitation par rayons X	- 1 ou 2 sources radioactives $^{109}\text{Cd}+^{241}\text{Am}$ ou $^{55}\text{Fe}+^{109}\text{Cd}$ ou - Tube à fenêtre latérale : Ti, Cu, Mo - Fenêtre Be de 127 μm , 2 W ; 15 kV ou 30 kV - Refroidissement par air
Détection des rayons X	- Compteurs proportionnels : Ne, Ar, Kr, Xe ou - Si(Li) 30 mm ² refroidi par N ₂ liquide (0,5 litres soit 8 à 12 heures d'autonomie) - Refroidi par effet Peltier
Traitement des données	PC
Interface externe	RS-232C
Logiciel	Logiciel intégré compatible PC sous DOS ou Windows TM
Environnement de travail	0 à +50 °C
Puissance requise	20 watts. 115/230 V \pm 20 %. 49 à 61 Hz
Dimensions	570×370×110 mm



**METOREX X-MET 880**

Désignation	Spectromètre dispersif en énergie (XRF) portable
Gamme des éléments	De l'aluminium à l'uranium
Nombre d'éléments mesurés	Plus de 6 simultanément
Aspect des échantillons	Poudres, solides, liquides.
Echantillonnage	Compteur proportionnel combiné avec sources ou tubes
Excitation par rayons X	- 1 ou 2 sources radioactives $^{109}\text{Cd} + ^{241}\text{Am}$ ou $^{55}\text{Fe} + ^{109}\text{Cd}$ ou - Tube à fenêtre latérale : Ti, Cu, Mo - Fenêtre Be de 127 μm , 2 W ; 15 kV ou 30 kV - Refroidissement par air
Détection des rayons X	- Compteurs proportionnels : Ne, Ar, Kr, Xe ou - Si(Li) 30 mm ² refroidi par N ₂ liquide (0,5 litres soit 8 à 12 heures d'autonomie) - Refroidi par effet Peltier
Traitement des données	PC
Logiciel	Logiciel intégré compatible PC sous DOS ou Windows TM
Environnement de travail	0 à +60 °C
Puissance requise	20 watts. 115/230 V $\pm 20\%$. 49 à 61 Hz
Autonomie	10 heures de batterie
Poids	8,5 kg

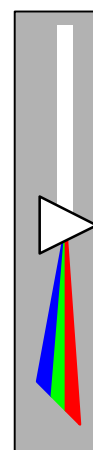


BAIRD EX-3000/3500 EDXRF (commercialisé aussi sous la marque JVAR)

	EX-3000	
Désignation	Spectromètre dispersif en énergie pour contrôle qualité et contrôle procédés	
Gamme des éléments	Du sodium à l'uranium	
Nombre d'éléments mesurés	10 ou 20	
Gamme des concentrations	Ppm à 100%	
Aspect des échantillons	Poudres, solides, liquides ou fines pellicules	
Taille des échantillons	Jusqu'à 38 mm de diamètre pour le passeur à 10 positions	
Echantillonnage	<ul style="list-style-type: none"> - Passeur à 10 positions Ø 38 mm maximum ou 1 de 30×25×9 cm - 6 filtres dont Al,Ti,Ni,Rh,Mo - Atmosphère : air, vide ou He 	
Excitation par rayons X	<ul style="list-style-type: none"> - Tube à fenêtre frontale Rh 50 W 50 kV - Fenêtre Be : 125 µm 	
Détection des rayons X	<ul style="list-style-type: none"> - Si(Li) (Be 12,5 µm) refroidi N₂ liquide (31 litres 2 semaines) - Résolution < 150 eV - 10 filtres programmables 	
Traitement des données	PC avec mémoire de 1 MB minimum et un disque dur de 40 MB minimum	
Interface externe	RS 232	
Logiciel	Logiciel d'analyse qualitative et quantitative	
Environnement de travail	Température : 20 à 28 °C humidité : plus de 85 %	
Puissance requise	220 VAC, 6 Amp ou 115 VAC, 12 Amp	
Dimensions et poids	Largeur : 1130 mm Profondeur : 673 mm Hauteur : 1054 mm	Poids : 237 kg

L'EX-3500 a tous les avantages du EX-3000, mais il utilise une fenêtre d'entrée organique pour le détecteur à la place d'une fenêtre béryllium. Cela permet de détecter des éléments de numéro atomique moins élevé (jusqu'à l'oxygène) avec des limites de détection plus faibles et une meilleure précision. Ses dimensions sont différentes :

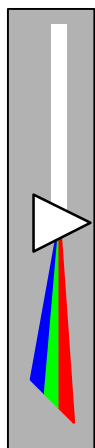
- Largeur : 559 mm
- Profondeur : 825 mm
- Hauteur : 1054 mm



BAIRD EX-6000/6500 EDXRF (commercialisé aussi sous la marque JVAR)

	EX-6000
Désignation	Spectromètre dispersif en énergie
Gamme des éléments	Du sodium à l'uranium
Nombre d'éléments mesurés	10 ou 20
Gamme des concentrations	Ppm à 100%
Aspect des échantillons	Solides, poudres, liquides ou fines pellicules
Taille des échantillons	Jusqu'à 38 mm de diamètre pour le passeur à 10 positions
Echantillonnage	- Passeur à 10 positions Ø 38 mm maximum ou 1 de 30×25×9 cm - 6 filtres dont Al,Ti,Ni,Rh,Mo - Atmosphère : air, vide ou He
Excitation par rayons X	- 2 tubes à fenêtre frontale Rh 200 W 50 kV. 1 pour excitation directe +filtres et 1 sur 6 cibles secondaires - Fenêtre Be : 125 µm
Détection des rayons X	- Si(Li) (Be 12,5 µm) refroidi N ₂ liquide (31 litres 2 semaines) - Résolution < 150 eV - 10 filtres programmables - 8 cibles secondaires de monochromatisation de l'excitation
Traitement des données	PC avec mémoire de 1 MB minimum et un disque dur de 40 MB minimum.
Interface externe	RS 232
Logiciel	Logiciel d'analyse qualitative et quantitative
Environnement de travail	Température : 20 à 28 °C Humidité : plus de 85 %
Puissance requise	220 VAC, 6 Amp ou 115 VAC, 12 Amp
Dimensions et poids	Largeur : 1130 mm Poids : 250 kg Hauteur : 965 mm Profondeur : 673 mm

L'EX-6500 offre tous les avantages du EX-6000, mais il utilise une fenêtre d'entrée organique pour le détecteur à la place d'une fenêtre béryllium. Cela permet de détecter des éléments de numéro atomique moins élevé (jusqu'à l'oxygène) avec des limites de détection plus faibles et une meilleure précision.



1.4. Bibliographie

X-Ray Emission Spectrography in Geology
by Isidore Adler
Elsevier Publishing Company
Amsterdam, London, New York
1966

Spectrochemical analysis by X-Ray Fluorescence
by Rudolf O. Müller
Adam Hidger LTD
London
1972

Quantitative X-Ray spectrometry
by Ron Jenkins ,R. W. Goud , Dale Gedck
Marcel Dekker Inc
New York, Basel
1981

Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis
by R. Tertian, F. Claisse
Heyden
London, Philadelphie, Rheine
1982

